

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月28日(28.09.2017)



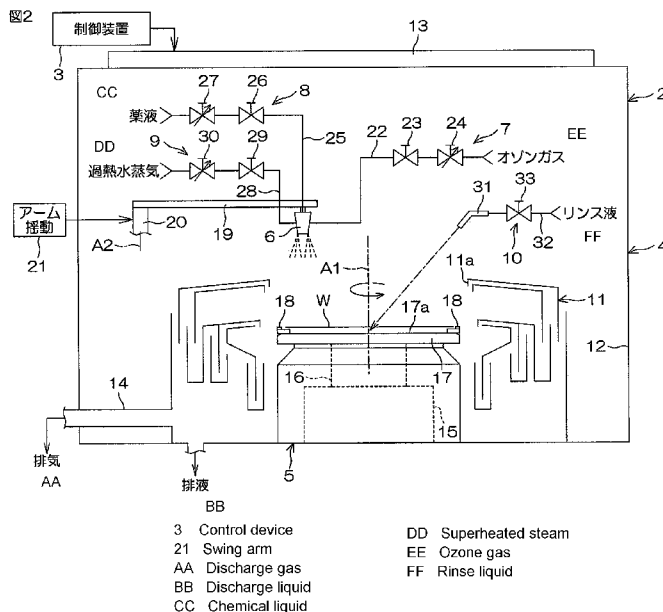
(10) 国際公開番号

WO 2017/163672 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/027 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005338
- (22) 国際出願日: 2017年2月14日(14.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-061911 2016年3月25日(25.03.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社SCREENホールディングス (SCREEN HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 宗徳 皓太(SOTOKU, Kota); 〒6028585 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1 株式会社SCREENセミコンダクターソリューションズ内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人あい特許事務所(AI ASSOCIATION OF PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町二丁目6番12号 サンマリオンNBFタワー21階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SUBSTRATE PROCESSING METHOD AND SUBSTRATE PROCESSING DEVICE

(54) 発明の名称: 基板処理方法および基板処理装置



(57) Abstract: Provided is a substrate processing method for removing a resist from a substrate on the surface of which the resist having a cured layer is formed, the method including: a substrate holding step in which the substrate is held; and a resist delamination step in which ozone gas and superheated steam are supplied to a plurality of fluid nozzles for mixing a plurality of fluids to generate liquid droplets, and a mixed gas of the ozone gas and the superheated steam is discharged from the plurality of fluid nozzles to the surface of the substrate to delaminate the resist from the surface of the substrate, the mixed gas containing ozone water droplets generated by mixing the ozone gas and the superheated steam.

(57) 要約: 基板処理方法は、硬化層を有するレジストが表面に形成された基板から当該レジストを除去するための基板処理方法であって、前記基板を保持する基板保持工程と、複数の流体を混合して液滴を生成するための複数の流体ノズルに、オゾンガスと過熱水蒸気とを供給して、オゾンガスと過熱水蒸気との混合により生成されたオゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスを、前記複数の流体ノズルから前記基板の表面に向けて吐出することにより、前記基板の表面からレジストを剥離するレジスト剥離工程とを含む。

明 細 書

発明の名称： 基板処理方法および基板処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、硬化層を有するレジストが表面に形成された基板から当該レジストを除去するための基板処理方法および基板処理装置に関する。処理の対象となる基板には、たとえば、半導体ウエハ、液晶表示装置用基板、プラズマディスプレイ用基板、F E D (Field Emission Display) 用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトマスク用基板、セラミック基板、太陽電池用基板等が含まれる。

背景技術

[0002] 従来から、基板を1枚ずつ処理する枚葉式の基板処理装置において、高い酸化力を有するレジスト除去液を基板の表面に供給することにより、アッシングすることなく基板の表面からレジストを除去する手法が提案されている。高ドーズのイオン注入が行われたウエハでは、レジストが炭化変質（硬化）し、レジストの表面に硬化層が形成されていることがある。表面に硬化層を有するレジストであっても、アッシングすることなく基板の表面から除去すべく、たとえば下記の特許文献1および2に記載の手法が提案されている。

[0003] 特許文献1には、レジストの表面の硬化層を破壊すべく、基板の表面に高温の硫酸過酸化水素水混合液（sulfuric acid/hydrogen peroxide mixture：S P M）を供給する手法が記載されている。

[0004] また、下記特許文献2には、二流体ノズルにおいて水蒸気と水とを混合して水の液滴を生成し、この水の液滴をレジストに供給する手法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-016497号公報

特許文献2：特開2008-288355号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の手法では、レジスト除去液としてSPMを用いている。しかしながら、SPM等の硫酸含有液は環境負荷が高い。そのため、SPM等の硫酸含有液を処理液として用いる場合には、廃液の取り扱いが問題になる。したがって、硫酸を含まない処理流体を用いて、硬化層を有するレジストを基板の表面から剥離することが望まれている。

[0007] 一方、特許文献2に記載の手法では、処理流体として硫酸含有液以外を使用していない。しかしながら、硬化層を有するレジストを液滴の物理力のみによって基板の表面から除去するためには、二流体ノズルからの液滴の吐出圧力を極めて大きく設定する必要があり、この場合、基板の表面に大きなダメージを与えるおそれがある。

[0008] そこで、本発明の目的は、基板の表面に大きなダメージを与えることなく、硬化層を表面に有するレジストを、硫酸を含有しない処理流体を用いて基板の表面から良好に除去できる基板処理方法および基板処理装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] この発明は、硬化層を有するレジストが表面に形成された基板から当該レジストを除去するための基板処理方法であって、前記基板を保持する基板保持工程と、複数の流体を混合して液滴を生成するための複数流体ノズルに、オゾンガスと過熱水蒸気とを供給して、オゾンガスと過熱水蒸気との混合により生成されたオゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスを、前記複数流体ノズルから前記基板の表面に向けて吐出することにより、前記基板の表面からレジストを剥離するレジスト剥離工程とを含む、基板処理方法を提供する。

[0010] 過熱水蒸気とは、水の沸点を超える温度の水蒸気とのことである（以下、この明細書において同じ）。

- [0011] この方法によれば、複数流体ノズルにおいて、オゾンガスとの混合により、過熱水蒸気が冷却されて結露し、液滴が生成される。この液滴にオゾンガスが溶け込むことによりオゾン水の液滴が生成される。これにより、複数流体ノズルから、オゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスが吐出され、当該混合ガスがレジストに供給される。
- [0012] オゾン水の液滴の硬化層への衝突により、硬化層が破壊される。過熱水蒸気の結露により形成されたオゾン水の液滴は、その粒径が小さい。そのため、基板の表面に与えるダメージを少なく抑えながら、硬化層を破壊することができる。
- [0013] また、過熱水蒸気は、極めて高温を有しているため、非常に高い熱エネルギーを有している。そのため、レジストに供給された過熱水蒸気は極めて高い浸透力を有している。この過熱水蒸気はレジストの表面の硬化層を通して硬化層の内側に浸透する（高い浸透力を有する）。このとき、レジストに供給されたオゾンガスが、過熱水蒸気と共に、硬化層の内側の生レジスト（未硬化のレジスト）に浸透する。硬化層の内側に浸透したオゾンガスの働き（酸化作用）により、生レジストに含まれる炭素結合が切断される。その結果、硬化層の内側の生レジストを基板の表面から剥離させることができる。
- [0014] また、硬化層においてオゾン水の液滴によって破壊された部分を通して、硬化層の内側に、より一層多量のオゾンガスが供給される。これにより、硬化層の内側に多量のオゾンガスが供給されるので、硬化層の内側の生レジストを、基板の表面からより一層効果的に剥離させることができる。
- [0015] 以上により、オゾン水の液滴による硬化層の破壊と、オゾンガスによる硬化層の内側の生レジストの剥離とを並行して行うことができる。硬化層の内側の生レジストを基板の表面から剥離することにより、当該生レジストを硬化層と共に洗い流すことができ、これにより、硬化層を表面に有するレジストを、基板の表面から良好に除去できる。この場合、硬化層を全て破壊することなく、硬化層を表面に有するレジストを基板の表面から除去することができ、硬化層を全て破壊する必要がないから、基板に与えるダメージを抑制

できる。

[0016] ゆえに、基板の表面に大きなダメージを与えることなく、硫酸を含有しない処理流体を用いて、硬化層を表面に有するレジストを基板の表面から良好に除去できる基板処理方法を提供できる。

[0017] この発明の一実施形態では、前記複数流体ノズルに供給されるオゾンガスは、常温である。

[0018] この方法によれば、オゾンガスとの混合により過熱水蒸気が急激に冷却され、これにより、過熱水蒸気の結露が促進される。

[0019] 前記方法は、前記複数流体ノズルに処理液を供給して、レジストが剥離された基板の表面に向けて前記複数流体ノズルから前記処理液を吐出することにより、前記基板の表面からレジスト残渣を除去するレジスト残渣除去工程をさらに含んでもよい。

[0020] この方法によれば、レジスト剥離工程の後に、レジスト残渣除去工程が実行される。レジスト残渣除去工程において、複数流体ノズルに処理液を供給することにより、複数流体ノズルから基板の表面に向けて処理液が吐出される。レジスト剥離工程におけるオゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスの供給と、レジスト残渣除去工程における薬液の液滴の供給とを共通の複数流体ノズルで行う。これにより、レジスト剥離工程とレジスト残渣除去工程との間で処理流体を吐出するためのノズルを入れ換える必要がなく、これにより、全体の処理時間を短縮することができ、処理のスループットを向上できる。

[0021] 前記レジスト残渣除去工程は、前記処理液と過熱水蒸気とを前記複数流体ノズルに供給することにより、前記処理液の液滴を、前記基板の表面に向けて吐出する処理液液滴吐出工程を含んでもよい。

[0022] この方法によれば、レジスト残渣除去工程において、処理液の液滴が、基板の表面に向けて吐出される。処理液と高温の過熱水蒸気との混合により生成される処理液の液滴は、処理液の液温よりも高い温度を有する。高温の処理液の液滴が基板の表面に供給されるため、レジスト残渣を基板の表面から効果的に除去することができる。

[0023] また、前記処理液は、薬液を含んでいてもよい。

[0024] この発明は、硬化層を有するレジストが表面に形成された基板を保持する基板保持ユニットと、複数の流体を混合して液滴を生成し、生成された前記液滴を前記基板の表面に向けて吐出するための複数流体ノズルと、前記複数流体ノズルにオゾンガスを供給するためのオゾンガス供給ユニットと、前記複数流体ノズルに過熱水蒸気を供給するための過熱水蒸気供給ユニットと、前記オゾンガス供給ユニットおよび前記過熱水蒸気供給ユニットを制御する制御装置とを含み、前記制御装置は、オゾンガスと過熱水蒸気とを前記複数流体ノズルに供給して、オゾンガスと過熱水蒸気との混合により生成されたオゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスを、前記複数流体ノズルから前記基板の表面に向けて吐出することにより、前記基板の表面からレジストを剥離するレジスト剥離工程を実行する、基板処理装置を提供する。

[0025] この構成によれば、複数流体ノズルにおいて、オゾンガスとの混合により、過熱水蒸気が冷却されて結露し、液滴が生成される。この液滴にオゾンガスが溶け込むことによりオゾン水の液滴が生成される。これにより、複数流体ノズルから、オゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスが吐出され、当該混合ガスがレジストに供給される。

[0026] オゾン水の液滴の硬化層への衝突により、硬化層が破壊される。過熱水蒸気の結露により形成されたオゾン水の液滴は、その粒径が小さい。そのため、基板の表面に与えるダメージを少なく抑えながら、硬化層を破壊することができる。

[0027] また、過熱水蒸気は、極めて高温を有しているため、非常に高い熱エネルギーを有している。そのため、レジストに供給された過熱水蒸気は極めて高い浸透力を有している。この過熱水蒸気はレジストの表面の硬化層を通して硬化層の内側に浸透する（高い浸透力を有する）。このとき、レジストに供給されたオゾンガスが、過熱水蒸気と共に、硬化層の内側の生レジスト（未硬化のレジスト）に浸透する。硬化層の内側に浸透したオゾンガスの働き（

酸化作用)により、生レジストに含まれる炭素結合が切断される。その結果、硬化層の内側の生レジストを基板の表面から剥離させることができる。

[0028] また、硬化層においてオゾン水の液滴によって破壊された部分を通して、硬化層の内側に、より一層多量のオゾンガスが供給される。これにより、硬化層の内側に多量のオゾンガスが供給されるので、硬化層の内側の生レジストを、基板の表面からより一層効果的に剥離させることができる。

[0029] 以上により、オゾン水の液滴による硬化層の破壊と、オゾンガスによる硬化層の内側の生レジストの剥離とを並行して行うことができる。硬化層の内側の生レジストを基板の表面から剥離することにより、当該生レジストを硬化層と共に洗い流すことができ、これにより、硬化層を表面に有するレジストを、基板の表面から良好に除去できる。この場合、硬化層を全て破壊することなく、硬化層を表面に有するレジストを基板の表面から除去することができ、硬化層を全て破壊する必要がないから、基板に与えるダメージを抑制できる。

[0030] ゆえに、基板の表面に大きなダメージを与えることなく、硫酸を含有しない処理流体を用いて、硬化層を表面に有するレジストを基板の表面から良好に除去できる基板処理装置を提供できる。

[0031] 前記オゾンガス供給ユニットから前記複数流体ノズルに供給されるオゾンガスは、常温であってもよい。

[0032] この構成によれば、オゾンガスとの混合により過熱水蒸気が急激に冷却され、これにより、過熱水蒸気の結露が促進される。

[0033] 前記装置は、前記複数流体ノズルに処理液を供給するための処理液供給ユニットをさらに含み、前記制御装置は、前記処理液供給ユニットを制御対象としてさらに含むものであり、前記制御装置は、前記複数流体ノズルに前記処理液を供給して、レジストが剥離された基板の表面に向けて前記複数流体ノズルから前記処理液を吐出することにより、前記基板の表面からレジスト残渣を除去するレジスト残渣除去工程をさらに実行してもよい。

[0034] この構成によれば、レジスト剥離工程の後に、レジスト残渣除去工程が実

行される。レジスト残渣除去工程において、複数流体ノズルに処理液を供給することにより、複数流体ノズルから基板の表面に向けて処理液が吐出される。レジスト剥離工程におけるオゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスの供給と、レジスト残渣除去工程における薬液の液滴の供給とを共通の複数流体ノズルで行う。これにより、レジスト剥離工程とレジスト残渣除去工程との間で処理流体を吐出するためのノズルを入れ換える必要がなく、これにより、全体の処理時間を短縮することができ、処理のスループットを向上できる。

[0035] 前記制御装置は、前記処理液と過熱水蒸気とを前記複数流体ノズルに供給することにより、前記処理液の液滴を、前記基板の表面に向けて吐出する処理液液滴吐出工程を、前記レジスト残渣除去工程に含まれる工程として実行してもよい。

[0036] この構成によれば、レジスト残渣除去工程において、処理液と過熱水蒸気との混合流体が、基板の表面に向けて吐出される。この混合流体は、処理液の液滴を含む。また、処理液と高温の過熱水蒸気との混合により生成されるため、処理液の液滴は、処理液の液温よりも高い温度を有する。高温の処理液の液滴が基板の表面に供給されるため、レジスト残渣を基板の表面から効果的に除去することができる。

[0037] 前記処理液は、薬液を含んでいてもよい。

[0038] 本発明における前述の、またはさらに他の目的、特徴および効果は、添付図面を参照して次に述べる実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る基板処理装置の内部のレイアウトを説明するための図解的な平面図である。

[図2]図2は、前記基板処理装置に備えられた処理ユニットの構成例を説明するための図解的な断面図である。

[図3]図3は、前記処理ユニットに備えられた第1の複数流体ノズルの構成を図解的に示す断面図である。

[図4]図4は、前記第1の複数流体ノズルに、オゾンガスと過熱水蒸気とを供

給した状態を示す図である。

[図5]図5は、前記第1の複数流体ノズルに、薬液と過熱水蒸気とを供給した状態を示す図である。

[図6]図6は、前記基板処理装置の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[図7]図7は、前記処理ユニットによって行われるレジスト除去処理の処理例について説明するためのフローチャートである。

[図8A-8B]図8A-8Bは、前記レジスト除去処理の処理例を説明するための図解的な図である。

[図9]図9は、レジスト剥離工程における、基板表面近傍の状態を拡大して示す断面図である。

[図10]図10は、本発明の他の実施形態に係る第2の複数流体ノズルの構成を図解的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0040] 図1は、この発明の一実施形態に係る基板処理装置1の内部のレイアウトを説明するための図解的な平面図である。基板処理装置1は、半導体ウエハなどの円板状の基板Wを、有機溶剤や処理ガスによって一枚ずつ処理する枚葉式の装置である。基板処理装置1は、有機溶剤を用いて基板Wを処理する複数の処理ユニット2と、処理ユニット2で処理される複数枚の基板Wを収容するキャリアCが載置されるロードポートLPと、ロードポートLPと処理ユニット2との間で基板Wを搬送する搬送ロボットIRおよびCRと、基板処理装置1を制御する制御装置3とを含む。搬送ロボットIRは、キャリアCと基板搬送ロボットCRとの間で基板Wを搬送する。基板搬送ロボットCRは、搬送ロボットIRと処理ユニット2との間で基板Wを搬送する。複数の処理ユニット2は、たとえば、同様の構成を有している。

[0041] 図2は、処理ユニット2の構成例を説明するための図解的な断面図である。図3は、基板処理装置1に備えられた第1の複数流体ノズル6の構成を図解的に示す断面図である。図4は、第1の複数流体ノズル6に、オゾンガス

と過熱水蒸気とを供給した状態を示す図である。図5は、第1の複数流体ノズル6に、薬液と過熱水蒸気とを供給した状態を示す図である。

[0042] 処理ユニット2は、内部空間を有する箱形の処理チャンバ4と、処理チャンバ4内で一枚の基板Wを水平な姿勢で保持して、基板Wの中心を通る鉛直な回転軸線A1まわりに基板Wを回転させるスピンチャック（基板保持ユニット）5と、複数の流体を混合して液滴を生成するための第1の複数流体ノズル6と、第1の複数流体ノズル6にオゾンガスを供給するためのオゾンガス供給ユニット7と、レジスト残渣除去用の処理液としての薬液を第1の複数流体ノズル6に供給するための薬液供給ユニット（処理液供給ユニット）8と、第1の複数流体ノズル6に過熱水蒸気（水の沸点を超える温度の水蒸気）を供給するための過熱水蒸気供給ユニット9と、スピンチャック5に保持されている基板Wの上面に、処理液の一例としてのリンス液を供給するためのリンス液供給ユニット10と、スピンチャック5を取り囲む筒状の処理カップ11とを含む。

[0043] 処理チャンバ4は、箱状の隔壁12と、隔壁12の上部から隔壁12内（処理チャンバ4内に相当）に清浄空気を送る送風ユニットとしてのFFU（ファン・フィルタ・ユニット）13と、隔壁12の下部から処理チャンバ4内の気体を排出する排気装置（図示しない）とを含む。

[0044] FFU13は隔壁12の上方に配置されており、隔壁12の天井に取り付けられている。FFU13は、隔壁12の天井から処理チャンバ4内に清浄空気を送る。排気装置（図示しない）は、処理カップ11内に接続された排気ダクト14を介して処理カップ11の底部に接続されており、処理カップ11の底部から処理カップ11の内部を吸引する。FFU13および排気装置（図示しない）により、処理チャンバ4内にダウンフロー（下降流）が形成される。

[0045] スピンチャック5として、基板Wを水平方向に挟んで基板Wを水平に保持する挟持式のチャックが採用されている。具体的には、スピンチャック5は、スピンモータ15と、このスピンモータ15の駆動軸と一体化されたスピ

ン軸 1 6 と、スピン軸 1 6 の上端に略水平に取り付けられた円板状のスピンベース 1 7 とを含む。

[0046] スピンベース 1 7 は、基板 W の外径よりも大きな外径を有する水平な円形の上面 1 7 a を含む。上面 1 7 a には、その周縁部に複数個（3 個以上。たとえば 6 個）の挟持部材 1 8 が配置されている。複数個の挟持部材 1 8 は、スピンベース 1 7 の上面周縁部において、基板 W の外周形状に対応する円周上で適当な間隔を空けてたとえば等間隔に配置されている。

[0047] また、スピンチャック 5 としては、挟持式のものに限らず、たとえば、基板 W の裏面を真空吸着することにより、基板 W を水平な姿勢で保持し、さらにその状態で鉛直な回転軸線まわりに回転することにより、スピンチャック 5 に保持された基板 W を回転させる真空吸着式のもの（バキュームチャック）が採用されてもよい。

[0048] 第 1 の複数流体ノズル 6 は、基板 W の表面における、処理流体の供給位置（第 1 の供給領域 D 1（図 8 A 参照）または第 2 の供給領域 D 2（図 8 B 参照））を変更できるスキャンノズルとしての基本形態を有している。第 1 の複数流体ノズル 6 は、スピンチャック 5 の上方でほぼ水平に延びたノズルアーム 1 9 の先端部に取り付けられている。ノズルアーム 1 9 は、スピンチャック 5 の側方でほぼ鉛直に延びたアーム支持軸 2 0 に支持されている。アーム支持軸 2 0 には、アーム揺動ユニット 2 1 が結合されている。アーム揺動ユニット 2 1 の駆動力によってアーム支持軸 2 0 を回動させてノズルアーム 1 9 を揺動させることにより、第 1 の複数流体ノズル 6 を移動させることができるようになっている。アーム揺動ユニット 2 1 は、揺動軸線 A 2 まわりにノズルアーム 1 9 を揺動させることにより、第 1 の複数流体ノズル 6 を、基板 W の上面中央部を通る円弧軌跡に沿って水平に移動させる。さらに、アーム揺動ユニット 2 1 は、第 1 の複数流体ノズル 6 から吐出された処理流体が基板 W の上面の中央部に着液する中央位置と、第 1 の複数流体ノズル 6 から吐出された処理流体が基板 W の上面の周縁部に着液する周縁位置との間で、第 1 の複数流体ノズル 6 を水平に移動させる。中央位置および周縁位置は

、いずれも処理位置である。

- [0049] オゾンガス供給ユニット7は、オゾンガス供給源からの常温（たとえば約23℃）のオゾンガスを第1の複数流体ノズル6に供給するオゾンガス配管22と、オゾンガス配管22から第1の複数流体ノズル6へのオゾンガスの供給および供給停止を切り換えるオゾンガスバルブ23と、オゾンガス配管22の開度を調節して、第1の複数流体ノズル6に供給されるオゾンガスの流量を調整するためのオゾンガス流量調整バルブ24とを含む。図示はしないが、オゾンガス流量調整バルブ24は、弁座が内部に設けられたバルブボディと、弁座を開閉する弁体と、開位置と閉位置との間で弁体を移動させるアクチュエータとを含む。他の流量調整バルブについても同様である。
- [0050] 薬液供給ユニット8は、薬液供給源からの常温の薬液を第1の複数流体ノズル6に供給する薬液配管25と、薬液配管25から第1の複数流体ノズル6への薬液の供給および供給停止を切り換える薬液バルブ26と、薬液配管25の開度を調節して、第1の複数流体ノズル6に供給される薬液の流量を調整するための薬液流量調整バルブ27とを含む。薬液配管25に供給される、レジスト残渣除去液としての薬液はたとえばSC1（ NH_4OH と H_2O_2 とを含む混合液）であるが、薬液は、SC1に限らず、SC2（ HCl と H_2O_2 とを含む混合液）や、HF、TMAHであってもよい。
- [0051] 過熱水蒸気供給ユニット9は、第1の複数流体ノズル6に、過熱水蒸気供給源からの高温（水の沸点を超える温度。たとえば約200℃）の過熱水蒸気を第1の複数流体ノズル6に供給する過熱水蒸気配管28と、過熱水蒸気配管28から第1の複数流体ノズル6への過熱水蒸気の供給および供給停止を切り換える過熱水蒸気バルブ29と、過熱水蒸気配管28の開度を調節して、第1の複数流体ノズル6に供給される過熱水蒸気の流量を調整するためのオゾンガス流量調整バルブ30とを含む。
- [0052] この実施形態では、後述するように、レジスト剥離工程（図7のステップS3）だけでなく、レジスト残渣除去工程（図7のステップS4）においても、第1の複数流体ノズル6に対し過熱水蒸気が供給される。

[0053] リンス液供給ユニット10は、リンス液ノズル31を含む。リンス液ノズル31は、たとえば、連続流の状態で液を吐出するストレートノズルであり、スピンチャック5の上方で、その吐出口を基板Wの上面中央部に向けて固定的に配置されている。リンス液ノズル31には、リンス液供給源からのリンス液が供給されるリンス液配管32が接続されている。リンス液配管32の途中部には、リンス液ノズル31からのリンス液の吐出／供給停止を切り換えるためのリンス液バルブ33が介装されている。リンス液バルブ33が開かれると、リンス液配管32からリンス液ノズル31に供給された連続流のリンス液が、リンス液ノズル31の下端に設定された吐出口から吐出される。また、リンス液バルブ33が閉じられると、リンス液配管32からリンス液ノズル31へのリンス液の吐出が停止される。リンス液は、たとえば脱イオン水(DIW)であるが、DIWに限らず、炭酸水、電解イオン水、水素水、オゾン水および希釈濃度(たとえば、10ppm~100ppm程度)の塩酸水のいずれかであってもよい。

[0054] また、リンス液ノズル31は、それぞれ、スピンチャック5に対して固定的に配置されている必要はなく、たとえば、スピンチャック5の上方において水平面内で揺動可能なアームに取り付けられて、このアームの揺動により基板Wの上面におけるリンス液の着液位置がスキャンされる、いわゆるスキャンノズルの形態が採用されてもよい。

[0055] 図3に示すように、第1の複数流体ノズル6は、液体と、互いに種類の異なる2種類の気体とを混合して、液滴の噴流を生成することが可能な3流体ノズルである。第1の複数流体ノズル6は、ほぼ円柱状の外形を有している。第1の複数流体ノズル6は、ケーシングを構成する外筒41と、外筒41の内部に嵌め込まれた内筒42とを含む。

[0056] 外筒41および内筒42は、各々共通の中心軸線A3上に同軸配置されており、互いに連結されている。内筒42の内部空間は、流体配管からの液体が流通する直線状の液体流路43となっている。また、外筒41および内筒42との間には、気体が流通する円筒状の気体流路44が形成されている。

- [0057] 液体流路43は、内筒42の上端で第1の導入口45として開口している。また、液体流路43は、内筒42の下端で、中心軸線A3上に中心を有する円状の第1の吐出口46として開口している。液体流路43に導入された液体は、第1の吐出口46から吐出される。
- [0058] 気体流路44は、中心軸線A3と共通の中心軸線を有する円筒状の間隙であり、外筒41および内筒42の上端部で閉塞され、外筒41および内筒42の下端で、中心軸線A3上に中心を有し、第1の吐出口46を取り囲む円環状の第2の吐出口47として開口している。気体流路44の下端部は、気体流路44の長さ方向における中間部よりも流路面積が小さくされ、下方に向かって小径となっている。また、外筒41の中間部には、それぞれ気体流路44に連通する第2の導入口48および第3の導入口49が形成されている。この実施形態では、第2の導入口48および第3の導入口49は、中心軸線A3に沿う方向に関し揃っており、外筒41の周方向に関し間隔を空けて設けられている。
- [0059] この実施形態では、液体流路43には、第1の導入口45を介して薬液配管25からの薬液が導入される。この実施形態では、液体流路43を、薬液配管25からの薬液が流通し、第1の吐出口46から吐出される。
- [0060] 第2の導入口48には、外筒41を貫通した状態で第1の気体導入配管50が接続されており、第1の気体導入配管50の内部空間と気体流路44とが連通している。第1の気体導入配管50からの気体は、この第2の導入口48を介して気体流路44に導入される。この実施形態では、第2の導入口48には、オゾンガス配管22からのオゾンガスが導入される。
- [0061] 第3の導入口49には、外筒41を貫通した状態で第2の気体導入配管51が接続されており、第2の気体導入配管51の内部空間と気体流路44とが連通している。第2の気体導入配管51からの気体は、この第3の導入口49を介して気体流路44に導入される。この実施形態では、第3の導入口49には、過熱水蒸気配管28からの過熱水蒸気が導入される。
- [0062] 薬液バルブ26を閉じながら、オゾンガスバルブ23および過熱水蒸気バ

ルブ２９を開く。これにより、図４に示すように、第２の導入口４８を介して気体流路４４にオゾンガスが導入されると共に、第３の導入口４９を介して気体流路４４に過熱水蒸気が導入される。そして、オゾンガスおよび過熱水蒸気が気体流路４４を流通する過程で混合される。気体流路４４において、オゾンガスとの混合により、過熱水蒸気が冷却されて結露し、液滴が生成される。この液滴にオゾンガスが溶け込むことによりオゾン水の液滴が生成される。このとき、凝縮する過熱水蒸気は、過熱水蒸気全体の一部のみである。これにより、第１の複数流体ノズル６の第１の吐出口４６から、オゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスが噴霧状に吐出される。

[0063] また、オゾンガスバルブ２３を閉じながら、薬液バルブ２６および過熱水蒸気バルブ２９を開く。これにより、図５に示すように、第２の吐出口４７から過熱水蒸気が吐出し、かつ第１の吐出口４６から薬液が吐出し、第１の複数流体ノズル６の外部の第１の吐出口４６近傍でオゾンガスを薬液に衝突（混合）させる。これにより、第１の複数流体ノズル６において薬液の微小の液滴を生成することができ、第１の複数流体ノズル６は薬液を噴霧状に吐出することができる。常温の薬液と高温の過熱水蒸気との混合により生成される薬液の液滴は、常温よりも高い温度を有する。

[0064] 以上により、第１の複数流体ノズル６において、反応化学種が異なる液滴を吐出することが可能である。

[0065] 図２に示すように、処理カップ１１は、スピンチャック５に保持されている基板Ｗよりも外方（回転軸線Ａ１から離れる方向）に配置されている。処理カップ１１は、スピンベース１７を取り囲んでいる。スピンチャック５が基板Ｗを回転させている状態で、処理液（オゾン水の液滴や、水の液滴、薬液、リンス液）が基板Ｗに供給されると、基板Ｗに供給された処理液が基板Ｗの周囲に振り切られる。処理液が基板Ｗに供給されるとき、上向きに開いた処理カップ１１の上端部１１ａは、スピンベース１７よりも上方に配置される。したがって、基板Ｗの周囲に排出された処理液は、処理カップ１１に

よって受け止められる。そして、処理カップ 11 に受け止められた処理液は、図示しない回収装置または廃液装置に送られる。

[0066] 図 6 は、基板処理装置 1 の主要部の電氣的構成を説明するためのブロック図である。

[0067] 制御装置 3 は、たとえばマイクロコンピュータを用いて構成されている。制御装置 3 は CPU 等の演算ユニット、固定メモリデバイス、ハードディスクドライブ等の記憶ユニット、および入出力ユニットを有している。記憶ユニットには、演算ユニットが実行するプログラムが記憶されている。

[0068] 制御装置 3 は、予め定められたプログラムに従って、スピンモータ 15、アーム揺動ユニット 21 等の動作を制御する。また、制御装置 3 は、オゾンガスバルブ 23、薬液バルブ 26、過熱水蒸気バルブ 29、リンス液バルブ 33 等を開閉する。さらに、制御装置 3 は、オゾンガス流量調整バルブ 24、薬液流量調整バルブ 27、オゾンガス流量調整バルブ 30 等の開度を調整する。

[0069] 図 7 は、処理ユニット 2 によって行われるレジスト除去処理の処理例を示すフローチャートである。図 8 A, 8 B は、レジスト剥離工程 S3 およびレジスト残渣除去工程 S4 のそれぞれを説明するための図解的な図である。図 9 は、レジスト剥離工程 S3 における、基板 W 表面近傍の状態を拡大して示す断面図である。

[0070] 以下、図 2 ～図 7 および図 9 を参照しながら、レジスト除去処理の処理例について説明する。図 8 A, 8 B については適宜参照する。

[0071] 処理ユニット 2 によって、基板 W にレジスト除去処理が施されるときには、処理チャンバ 4 の内部に、高ドーズでのイオン注入処理後の基板 W が搬入される（ステップ S1）。搬入される基板 W は、レジスト（フォトリソ resist (Photoresist)）をアッシングするための処理を受けていないものとする。すなわち、基板 W の表面には、パターン 61 が形成されており、感光性樹脂等からなるレジスト 62 がパターン 61 の一部または全部を覆うように形成されている。パターン 61 は、たとえば、微細で高アスペクト比の微細パター

ンである。レジスト62の表面には、イオン注入処理によって変質（硬化）した硬化層63が存在している。すなわち、基板Wの表面上のレジスト62は、硬化層63と、硬化層の内側の、変質していない（未硬化の）生レジスト64とを有する。レジスト62は、炭素－炭素不飽和結合等の炭素結合を有する化合物を含む。このような炭素結合として、炭素の単結合や、炭素の二重結合を含む。

[0072] 具体的には、制御装置3は、第1の複数流体ノズル6がスピンチャック5の上方から退避する退避位置に配置されている状態で、基板Wを保持している基板搬送ロボットCR（図1参照）のハンドを処理チャンバ4の内部に進入させることにより、基板Wがその表面（デバイス形成面）を上方に向けた状態でスピンチャック5に受け渡される。これにより、スピンチャック5に基板Wが保持される（基板保持工程）。

[0073] その後、制御装置3は、スピンモータ15によって基板Wの回転を開始させる（ステップS2）。基板Wは予め定める液処理速度（100～500rpmの範囲内で、たとえば約300rpm）まで加速され、上昇させられ、その後、当該液処理速度に維持される。

[0074] 次いで、レジスト62を基板Wから剥離するためのレジスト剥離工程（ステップS3）が行われる。レジスト剥離工程S3は、基板Wを回転させながら、オゾン水の液滴を含有する、オゾンガス76と過熱水蒸気77との混合ガスを、第1の複数流体ノズル6から基板Wの上面（表面）に向けて噴霧状に吐出する工程である。

[0075] 具体的には、制御装置3は、アーム揺動ユニット21を制御することにより、第1の複数流体ノズル6を退避位置から前述の周縁位置に移動させる。第1の複数流体ノズル6が周縁位置に配置させられた後、制御装置3は、薬液バルブ26および過熱水蒸気バルブ29を閉じながらオゾンガスバルブ23を開き、オゾンガスバルブ23の開成から所定期間が経過した後、過熱水蒸気バルブ29を開く。これにより、第1の複数流体ノズル6にオゾンガス76および過熱水蒸気77が同時に供給され、供給されたオゾンガス76お

よび過熱水蒸気 7 7 は気体流路 4 4 において混合され、オゾン水の液滴が生成される。これにより、複数流体ノズルの第 1 の吐出口 4 6 から、オゾン水の液滴 7 8 を含有する、オゾンガス 7 6 と過熱水蒸気 7 7 との混合ガスが噴霧状に吐出される。これにより、この混合ガスが基板 W の上面（表面）に吹き付けられ、基板 W の上面に円形の第 1 の供給領域 D 1 が形成される。

[0076] また、レジスト剥離工程 S 3 では、制御装置 3 は、図 8 A に示すように、アーム揺動ユニット 2 1 を制御して、第 1 の複数流体ノズル 6 を周縁位置と中央位置との間で円弧状の軌跡に沿って水平に往復移動させる。そのため、第 1 の供給領域 D 1 を、基板 W の上面の周縁部と基板 W の上面の中央部との間で往復移動させることができ、第 1 の供給領域 D 1 が基板 W の上面の全域を走査する。これにより、第 1 の複数流体ノズル 6 から噴霧状に吐出された、オゾン水の液滴 7 8 を含有する、オゾンガス 7 6 と過熱水蒸気 7 7 との混合ガスを、基板 W の上面の全域に供給できる。

[0077] 図 9 に示すようにオゾンガス 7 6 と過熱水蒸気 7 7 との混合ガスの、基板 W の上面への供給時には、オゾン水の液滴 7 8 が硬化層 6 3 に衝突し、基板 W の上面における第 1 の供給領域 D 1 には、有機溶剤の液滴の衝突によって、物理力が与えられる。この物理力により、硬化層 6 3 が破壊される。

[0078] オゾンガス 7 6 と過熱水蒸気 7 7 との混合ガスに含有されるオゾン水の液滴 7 8 は、その粒径が小さい。複数流体ノズルにおける液体と気体との混合によって生成される液滴は、液体をちぎることにより形成されるため、その粒径が大きい（たとえば約 20 ~ 200 μm ）。これに対し、過熱水蒸気 7 7 が結露し、さらにオゾンガスが溶け込むことにより生成されるオゾン水の液滴 7 8 は、その粒径が小さい（たとえば約 15 μm ）。そのため、このオゾン水の液滴 7 8 は、液体と気体と混合によって生成される液滴と比較して、同じ吐出圧力条件下で、基板 W の上面に付与される物理力が小さい。そのため、パターン 6 1 の倒壊を抑制しながら、硬化層 6 3 を破壊することができる。

[0079] また、基板 W の上面に供給される過熱水蒸気 7 7 は、極めて高温（たとえ

ば約200℃)を有しており、そのため、非常に高い熱エネルギーを有している。したがって、レジスト62に供給された過熱水蒸気77は極めて高い浸透力を有している。この過熱水蒸気77はレジスト62の表面の硬化層63を通して硬化層63の内側に浸透する(高い浸透力を有する)。このとき、レジスト62に供給されたオゾンガス76が、過熱水蒸気77と共に、硬化層63の内側の生レジスト64に浸透する。

[0080] オゾンガス76は、強い酸化力を有している。また、過熱水蒸気77も、所定の酸化力を有している。そのため、硬化層63の内側に浸透したオゾンガス76および過熱水蒸気77の個々の酸化作用により、生レジスト64に含まれる炭素結合(炭素の単結合および/または炭素の二重結合)が切断される。これにより、生レジスト64が、基板Wの表面から剥離させられる。

[0081] また、硬化層63においてオゾン水の液滴78により破壊された部分(以下、「硬化層63における破壊部分」という。)を通して、硬化層63の内側に、オゾンガス76と過熱水蒸気77との多量の混合ガス(オゾン水の液滴78を含む)が供給される。オゾンガス、過熱水蒸気77およびオゾン水の液滴78のいずれも、酸化力を有しているため、硬化層63における破壊部分を通して硬化層63の内側に進入したオゾンガス76、過熱水蒸気77およびオゾン水の液滴78が生レジスト64に作用し、これにより、生レジスト64の基板Wの表面からの剥離が、より一層促進される。

[0082] つまり、レジスト剥離工程S3では、オゾン水の液滴78による硬化層63の破壊と、オゾンガスによる硬化層63の内側の生レジスト64の剥離とを並行して行うことができる。硬化層63の内側の生レジスト64を基板Wの表面から剥離することにより、生レジスト64を硬化層63と共に洗い流すことができ、これにより、硬化層63を表面に有するレジスト62を、基板Wの表面から良好に除去できる。この場合、硬化層63を全て破壊することなく、硬化層63を表面に有するレジスト62を基板Wの表面から除去することができ、硬化層63を全て破壊する必要がないから、パターン61の倒れを抑制できる。

- [0083] ゆえに、パターン倒れを抑制しながら（基板Wの表面に大きなダメージを与えることなく）、硫酸を含有しない処理流体（オゾンガス76と過熱水蒸気77との混合ガス）を用いて、硬化層63を表面に有するレジスト62を基板Wの表面から良好に剥離することができる。
- [0084] オゾンガス76と過熱水蒸気77との混合ガスの吐出開始から予め定める期間が経過すると、制御装置3は、オゾンガスバルブ23および過熱水蒸気バルブ29を閉じて、第1の複数流体ノズル6からの、オゾンガス76と過熱水蒸気77との混合ガスの吐出を停止する。これにより、レジスト剥離工程S3が終了する。その後、制御装置3は、アーム揺動ユニット21を制御することにより、第1の複数流体ノズル6を周縁位置に移動させる。
- [0085] レジスト剥離工程S3の終了に引き続いて、制御装置3は、レジスト残渣除去工程（ステップS4。処理液液滴吐出工程）を実行する。具体的には、制御装置3は、第1の複数流体ノズル6が周縁位置に配置されている状態で、制御装置3は、オゾンガスバルブ23および過熱水蒸気バルブ29を閉じながら薬液バルブ26を開き、薬液バルブ26の開成から所定期間が経過した後、過熱水蒸気バルブ29を開く。これにより、第1の複数流体ノズル6に薬液（たとえばSC1）および過熱水蒸気が同時に供給され、供給された薬液および過熱水蒸気は、第1の複数流体ノズル6の外部の吐出口（第1の吐出口46（図3参照））近傍で混合される。これにより、薬液の微小な液滴の噴流が形成され、第1の複数流体ノズル6から下方に向けて薬液の液滴の噴流が吐出され（薬液の液滴が噴霧状に吐出され）、基板Wの上面周縁部に円形の第2の供給領域D2が形成される。
- [0086] また、レジスト残渣除去工程S4では、制御装置3は、図8Bに示すように、アーム揺動ユニット21を制御して、第1の複数流体ノズル6を周縁位置と中央位置との間で円弧状の軌跡に沿って水平に往復移動させる。そのため、第2の供給領域D2を、基板Wの上面の周縁部と基板Wの上面の中央部との間で往復移動させることができ、第2の供給領域D2が基板Wの上面の全域を走査する。これにより、第1の複数流体ノズル6から吐出された薬液

の液滴を、基板Wの上面の全域に供給できる。

[0087] また、レジスト残渣除去工程S4においては、第1の複数流体ノズル6に薬液（たとえばSC1）および過熱水蒸気を供給することにより、第1の複数流体ノズル6から基板Wの上面に向けて薬液の液滴が噴霧状に吐出される。そのため、基板Wの上面における第2の供給領域D2には、薬液の液滴の衝突によって、物理力が与えられる。そのため、基板Wの上面における、レジスト残渣除去性能を向上させることができる。

[0088] また、基板Wの上面に供給される薬液の液滴は、常温の薬液と高温の過熱水蒸気との混合により生成されているため、常温よりも高い温度を有する。高温の薬液の液滴が基板Wの表面に供給されるため、レジスト残渣を、基板Wの表面から、より一層効果的に除去できる。これにより、基板Wの上面全域から、レジスト残渣を除去できる。

[0089] 次いで、リンス液を基板Wに供給するリンス工程（ステップS5）が行われる。具体的には、制御装置3は、リンス液バルブ33を開いて、基板Wの上面中央部に向けてリンス液ノズル31からリンス液を吐出させる。リンス液ノズル31から吐出されたリンス液は、基板Wの上面中央部に着液する。基板Wの上面中央部に着液したリンス液は、基板Wの回転による遠心力を受けて基板Wの上面を基板Wの周縁部に向けて流れる。これにより、基板W上の薬液（たとえばSC1）が、リンス液によって外方に押し流され、基板Wの周囲に排出される。これにより、基板Wの上面の全域において薬液およびレジスト残渣が洗い流される。リンス工程S5の開始から予め定める期間が経過すると、制御装置3は、リンス液バルブ33を閉じて、リンス液ノズル31からのリンス液の吐出を停止させる。

[0090] 次いで、基板Wを乾燥させるスピンドライ工程（ステップS6）が行われる。具体的には、制御装置3は、スピンモータ15を制御することにより、レジスト剥離工程S3からリンス工程S5までの回転速度よりも大きい乾燥回転速度（たとえば数千rpm）まで基板Wを加速させ、乾燥回転速度で基板Wを回転させる。これにより、大きな遠心力が基板W上の液体に加わり、

基板Wに付着している液体が基板Wの周囲に振り切られる。このようにして、基板Wから液体が除去され、基板Wが乾燥する。そして、基板Wの加速から所定時間が経過すると、制御装置3は、スピンモータ15を制御することにより、スピンチャック5による基板Wの回転を停止させる（ステップS7）。

[0091] 次に、処理チャンバ4内から基板Wが搬出される（ステップS8）。具体的には、制御装置3は、基板搬送ロボットCRのハンドを処理チャンバ4の内部に進入させる。そして、制御装置3は、基板搬送ロボットCRのハンドにスピンチャック5上の基板Wを保持させる。その後、制御装置3は、基板搬送ロボットCRのハンドを処理チャンバ4内から退避させる。これにより、表面からレジストが除去された基板Wが処理チャンバ4から搬出される。

[0092] また、図7に示す処理例において、レジスト残渣除去工程S4の実行に先立って、またはレジスト残渣除去工程S4の実行後に、過酸化水素水（ H_2O_2 ）を基板Wの上面（表面）に供給する過酸化水素水供給工程が行われてもよい。

[0093] 以上により、この実施形態によれば、第1の複数流体ノズル6において、常温のオゾンガスとの混合により、過熱水蒸気が急激に冷却されて結露し、液滴が生成される。この液滴にオゾンガスが溶け込むことによりオゾン水の液滴が生成される。これにより、レジスト剥離工程S3において、第1の複数流体ノズル6から、オゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスが吐出され、当該混合ガスがレジスト62に供給される。

[0094] レジスト剥離工程S3では、オゾン水の液滴による硬化層63の破壊と、オゾンガスによる硬化層63の内側の生レジスト64の剥離とが並行して行われる。硬化層63の内側の生レジスト64を基板Wの表面から剥離することにより、生レジスト64を硬化層63と共に洗い流すことができ、これにより、硬化層63を表面に有するレジスト62を、基板Wの表面から良好に除去できる。この場合、硬化層63を全て破壊することなく、硬化層63を表面に有するレジスト62を基板Wの表面から除去することができ、硬化層

6 3 を全て破壊する必要がないから、パターン 6 1 の倒れを抑制できる。

[0095] ゆえに、パターン 6 1 の倒れを抑制しながら（基板 W の表面に大きなダメージを与えることなく）、硫酸を含有しない処理流体（オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガス）を用いて、硬化層 6 3 を表面に有するレジスト 6 2 を基板 W の表面から良好に除去できる基板処理装置 1 を提供できる。

[0096] また、レジスト残渣除去工程 S 4 においては、第 1 の複数流体ノズル 6 に薬液（たとえば S C 1）および過熱水蒸気を供給することにより、第 1 の複数流体ノズル 6 から基板 W の上面に向けて薬液の液滴が噴霧状に吐出される。レジスト剥離工程 S 3 におけるオゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスの供給と、レジスト残渣除去工程 S 4 における薬液の液滴の供給とを共通の複数流体ノズルで行う。これにより、レジスト剥離工程 S 3 からレジスト残渣除去工程 S 4 への移行時に、処理流体を吐出するためのノズル（第 1 の複数流体ノズル 6）を入れ換える必要がなく、これにより、全体の処理時間を短縮することができ、処理のスループットを向上できる。

[0097] 図 1 0 は、本発明の他の実施形態に係る第 2 の複数流体ノズル 2 0 6 の構成を図解的に示す断面図である。

[0098] 他の実施形態に係る第 2 の複数流体ノズル 2 0 6 は、前述の実施形態に係る第 1 の複数流体ノズル 6 のような外部混合型の態様でなく、内部混合型の態様を採用した点にある。

[0099] 第 2 の複数流体ノズル 2 0 6 は、液体と、互いに種類の異なる 2 種類の気体とを混合して、液滴の噴流を生成することが可能な 3 流体ノズルである。第 2 の複数流体ノズル 2 0 6 は、上側配管 2 1 1 および下側配管 2 1 2 を含む。上側配管 2 1 1 および下側配管 2 1 2 は、各々共通の中心軸線上に同軸配置されており、互いに連結されている。

[0100] 上側配管 2 1 1 には、上端から下端まで連通する第 1 の導入部 2 1 3 が形成されている。下側配管 2 1 2 は、上筒部 2 1 4 と、テーパ部 2 1 5 と、上筒部 2 1 4 よりも小径を有する下筒部 2 1 6 とを含む。上側配管 2 1 1 の下端部は、上筒部 2 1 4 を内挿し、その先端が次に述べる混合室 2 1 7 の内部

に達している。

- [0101] 上筒部 214 およびテーパ部 215 の内部には、混合室 217 が形成されている。下筒部 216 の内部において、上側配管 211 の先端の下方には、混合室 217 と連通する直流部 218 が形成されている。下筒部 216 の下端には、直流部 218 と連通する吐出口 219 が形成されている。
- [0102] また、上筒部 214 の中間部には、それぞれ混合室 217 に連通する第 2 の導入部 220 および第 3 の導入部 221 が形成されている。この実施形態では、第 2 の導入部 220 および第 3 の導入部 221 は、下側配管 212 の中心軸線に沿う方向に関し揃っており、上筒部 214 の周方向に関し間隔を空けて設けられている。
- [0103] この実施形態では、第 1 の導入部 213 には、過熱水蒸気配管 28（図 2 参照）からの過熱水蒸気が導入される。第 1 の導入部 213 から導入された過熱水蒸気は、混合室 217 へと送られる。
- [0104] 第 2 の導入部 220 には、上筒部 214 を貫通した状態で液体導入配管 222 が接続されており、液体導入配管 222 の内部空間と混合室 217 とが連通している。液体導入配管 222 からの気体は、第 2 の導入部 220 を介して混合室 217 に導入される。この実施形態では、第 2 の導入部 220 には、薬液配管 25（図 2 参照）からの薬液が導入される。
- [0105] 第 3 の導入部 221 には、上筒部 214 を貫通した状態で第 3 の気体導入配管 223 が接続されており、第 3 の気体導入配管 223 の内部空間と混合室 217 とが連通している。第 3 の気体導入配管 223 からの気体は、第 3 の導入部 221 を介して混合室 217 に導入される。この実施形態では、第 3 の導入部 221 には、オゾンガス配管 22（図 2 参照）からのオゾンガスが導入される。
- [0106] 薬液バルブ 26（図 2 参照）を閉じながら、オゾンガスバルブ 23（図 2 参照）および過熱水蒸気バルブ 29（図 2 参照）を開く。これにより、第 3 の導入部 221 を介して混合室 217 にオゾンガスが導入されると共に、第 1 の導入部 213 を介して混合室 217 に過熱水蒸気が導入される。そして

、オゾンガスおよび過熱水蒸気が混合室 217 の内部で混合される。混合室 217 の内部において、オゾンガスとの混合により、過熱水蒸気が冷却されて結露し、液滴が生成される。この液滴にオゾンガスが溶け込むことによりオゾン水の液滴が生成される。これにより、第 2 の複数流体ノズル 206 の吐出口 219 から、オゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスが噴霧状に吐出される。

[0107] また、オゾンガスバルブ 23 を閉じながら、薬液バルブ 26 および過熱水蒸気バルブ 29 を開く。これにより、第 2 の導入部 220 を介して混合室 217 に薬液が導入されると共に、第 1 の導入部 213 を介して混合室 217 に過熱水蒸気が導入される。これにより、混合室 217 の内部で薬液の微小の液滴を生成することができる。ゆえに、第 2 の複数流体ノズル 206 の吐出口 219 から、薬液が噴霧状に吐出される。

[0108] 以上により、第 2 の複数流体ノズル 206 において、反応化学種が異なる液滴を吐出することが可能である。

[0109] 以上、この発明の 2 つの実施形態について説明したが、本発明は、さらに他の形態で実施することもできる。

[0110] たとえば、複数流体ノズル 6, 206 に供給されるオゾンガスの温度が、常温であるとして説明したが、当該オゾンガスの温度は、常温でなくても水の沸点未満であればよい。

[0111] 同様に、複数流体ノズル 6, 206 に供給される薬液の温度が、常温であるとして説明したが、当該薬液の温度は、常温でなくても当該薬液の沸点未満であればよい。

[0112] また、前述の処理例に関し、レジスト剥離工程 S3 において、基板 W の上面のうち第 1 の供給領域 D1 が最初に形成されるのが基板 W の上面の周縁部として説明したが、基板 W の上面の周縁部以外（たとえば、中央部や、中央部と周縁部との間の中間部）に、第 1 の供給領域 D1 が最初に形成されてもよい。

[0113] また、レジスト剥離工程 S3 からレジスト残渣除去工程 S4 への移行時に

、複数流体ノズル6，206を周縁位置に戻すとして説明したが、複数流体ノズル6，206を周縁位置に戻さないようにしてもよい。

[0114] また、レジスト剥離工程S3からレジスト残渣除去工程S4への移行時に、複数流体ノズル6，206への過熱水蒸気の供給を一旦停止するものとして説明したが、複数流体ノズル6，206への過熱水蒸気の供給を連続的に行っていてもよい。すなわち、複数流体ノズル6，206に対する過熱水蒸気の供給を続行させながら、複数流体ノズル6，206に対するオゾンガスの供給を停止しかつ複数流体ノズル6，206に対する薬液の供給を開始することにより、レジスト剥離工程S3からレジスト残渣除去工程S4へと移行するようにしてもよい。

[0115] また、レジスト残渣除去工程S4において、複数流体ノズル6，206に対し、過熱水蒸気を供給せずに、薬液のみを供給するようにしてもよい。この場合、複数流体ノズル6，206は、薬液の液滴ではなく、薬液の連続流を吐出する。

[0116] また、レジスト剥離工程S3および／またはレジスト残渣除去工程S4において、第1および／または第2の供給領域D1，D2を、基板Wの上面の中央部と基板Wの上面の周縁部とで移動させる（ハーフスキャン）場合を例に挙げて説明したが、基板Wの上面の一の周縁部と、当該一の周縁部と上面の中央部に対し反対側の他の周縁部との間で移動させてもよい（フルスキャン）。

[0117] また、第1の複数流体ノズル6または第2の複数流体ノズル206において、オゾンガスの導入位置および過熱水蒸気の導入位置を、前述の説明の場合と、それぞれ逆にしてもよい。

[0118] また、前述の各実施形態では、複数流体ノズル6，206が、液体と、互いに種類の異なる2種類の気体とを混合する3流体ノズルであるとして説明したが、これに加えて、さらに別の種類の流体（気体および／または液体）をも混合可能なノズルとすることもできる。すなわち、複数流体ノズル6，206が、4つ以上の流体を混合するものであってもよい。

[0119] また、前述の実施形態では、基板処理装置 1 が円板状の基板を処理する装置である場合について説明したが、基板処理装置 1 は、液晶表示装置用ガラス基板などの多角形の基板を処理する装置であってもよい。

[0120] 本発明の実施形態について詳細に説明してきたが、これらは本発明の技術的内容を明らかにするために用いられた具体例に過ぎず、本発明はこれらの具体例に限定して解釈されるべきではなく、本発明の範囲は添付の請求の範囲によってのみ限定される。

[0121] この出願は、2016年3月25日に日本国特許庁に提出された特願2016-61911号に対応しており、この出願の全開示はここに引用により組み込まれるものとする。

符号の説明

- [0122] 1 : 基板処理装置
2 : 処理ユニット
3 : 制御装置
5 : スピンチャック（基板保持ユニット）
6 : 複数流体ノズル
7 : オゾンガス供給ユニット
8 : 薬液供給ユニット（処理液供給ユニット）
9 : 過熱水蒸気供給ユニット
10 : リンス液供給ユニット
62 : レジスト
63 : 硬化層
76 : オゾンガス
77 : 過熱水蒸気
78 : オゾン水の液滴
206 : 複数流体ノズル
W : 基板

請求の範囲

- [請求項1] 硬化層を有するレジストが表面に形成された基板から当該レジストを除去するための基板処理方法であって、
- 前記基板を保持する基板保持工程と、
- 複数の流体を混合して液滴を生成するための複数流体ノズルに、オゾンガスと過熱水蒸気とを供給して、オゾンガスと過熱水蒸気との混合により生成されたオゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスを、前記複数流体ノズルから前記基板の表面に向けて吐出することにより、前記基板の表面からレジストを剥離するレジスト剥離工程とを含む、基板処理方法。
- [請求項2] 前記複数流体ノズルに供給されるオゾンガスは、常温である、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記複数流体ノズルに処理液を供給して、レジストが剥離された基板の表面に向けて前記複数流体ノズルから前記処理液を吐出することにより、前記基板の表面からレジスト残渣を除去するレジスト残渣除去工程をさらに含む、請求項1または2に記載の基板処理方法。
- [請求項4] 前記レジスト残渣除去工程は、前記処理液と過熱水蒸気とを前記複数流体ノズルに供給することにより、前記処理液の液滴を、前記基板の表面に向けて吐出する処理液液滴吐出工程をさらに含む、請求項3に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記処理液は、薬液を含む、請求項3または4に記載の基板処理方法。
- [請求項6] 硬化層を有するレジストが表面に形成された基板を保持する基板保持ユニットと、
- 複数の流体を混合して液滴を生成し、生成された前記液滴を前記基板の表面に向けて吐出するための複数流体ノズルと、
- 前記複数流体ノズルにオゾンガスを供給するためのオゾンガス供給ユニットと、

前記複数流体ノズルに過熱水蒸気を供給するための過熱水蒸気供給ユニットと、

前記オゾンガス供給ユニットおよび前記過熱水蒸気供給ユニットを制御する制御装置とを含み、

前記制御装置は、オゾンガスと過熱水蒸気とを前記複数流体ノズルに供給して、オゾンガスと過熱水蒸気との混合により生成されたオゾン水の液滴を含有する、オゾンガスと過熱水蒸気との混合ガスを、前記複数流体ノズルから前記基板の表面に向けて吐出することにより、前記基板の表面からレジストを剥離するレジスト剥離工程を実行する、基板処理装置。

[請求項7] 前記オゾンガス供給ユニットから前記複数流体ノズルに供給されるオゾンガスは、常温である、請求項6に記載の基板処理装置。

[請求項8] 前記複数流体ノズルに処理液を供給するための処理液供給ユニットをさらに含み、

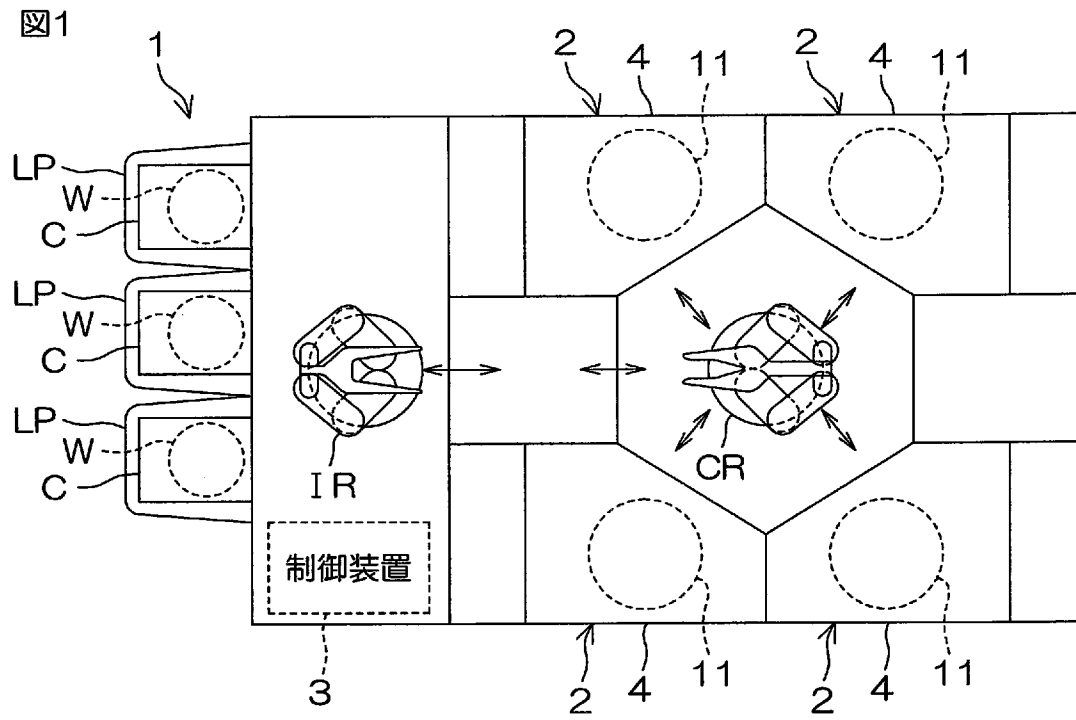
前記制御装置は、前記処理液供給ユニットを制御対象としてさらに含むものであり、

前記制御装置は、前記複数流体ノズルに前記処理液を供給して、レジストが剥離された基板の表面に向けて前記複数流体ノズルから前記処理液を吐出することにより、前記基板の表面からレジスト残渣を除去するレジスト残渣除去工程をさらに実行する、請求項6または7に記載の基板処理装置。

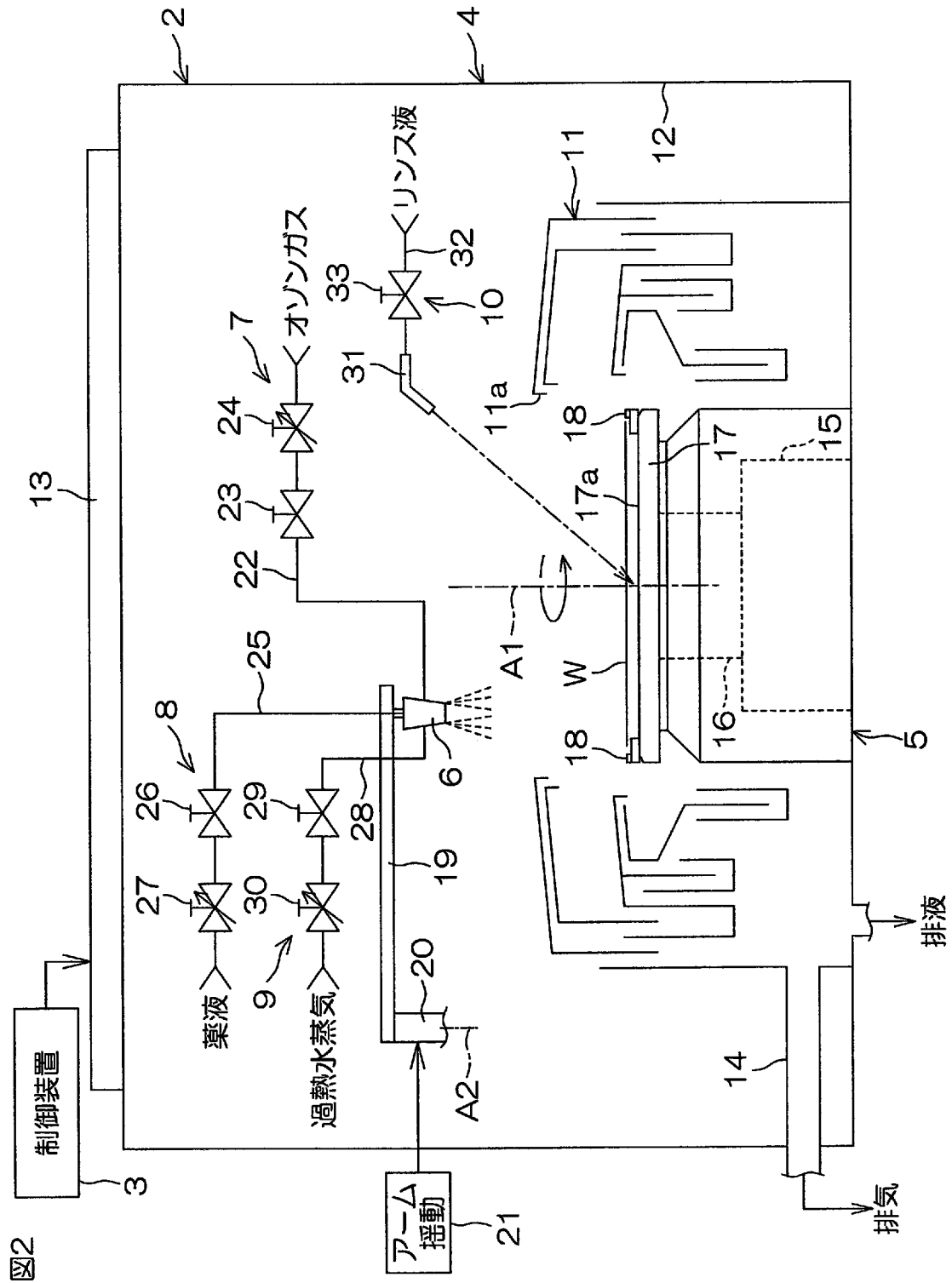
[請求項9] 前記制御装置は、前記処理液と過熱水蒸気とを前記複数流体ノズルに供給することにより、前記処理液の液滴を、前記基板の表面に向けて吐出する処理液液滴吐出工程を、前記レジスト残渣除去工程に含まれる工程として実行する、請求項8に記載の基板処理装置。

[請求項10] 前記処理液は、薬液を含む、請求項8に記載の基板処理装置。

[図1]

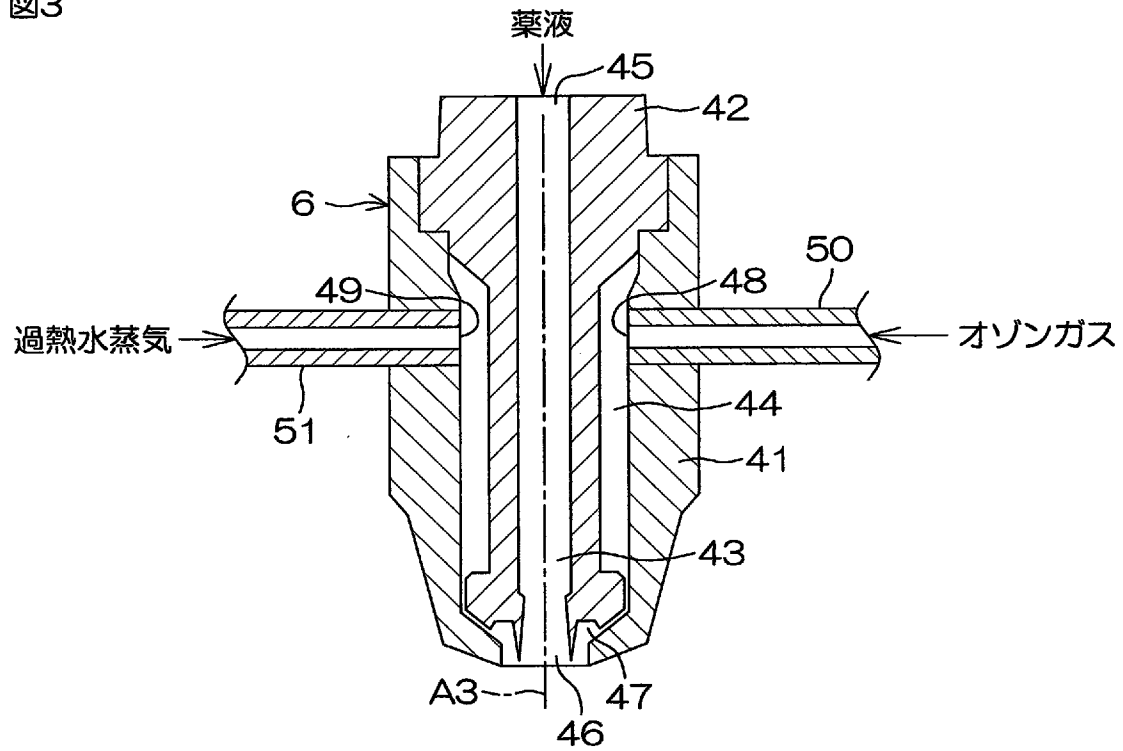


[図2]



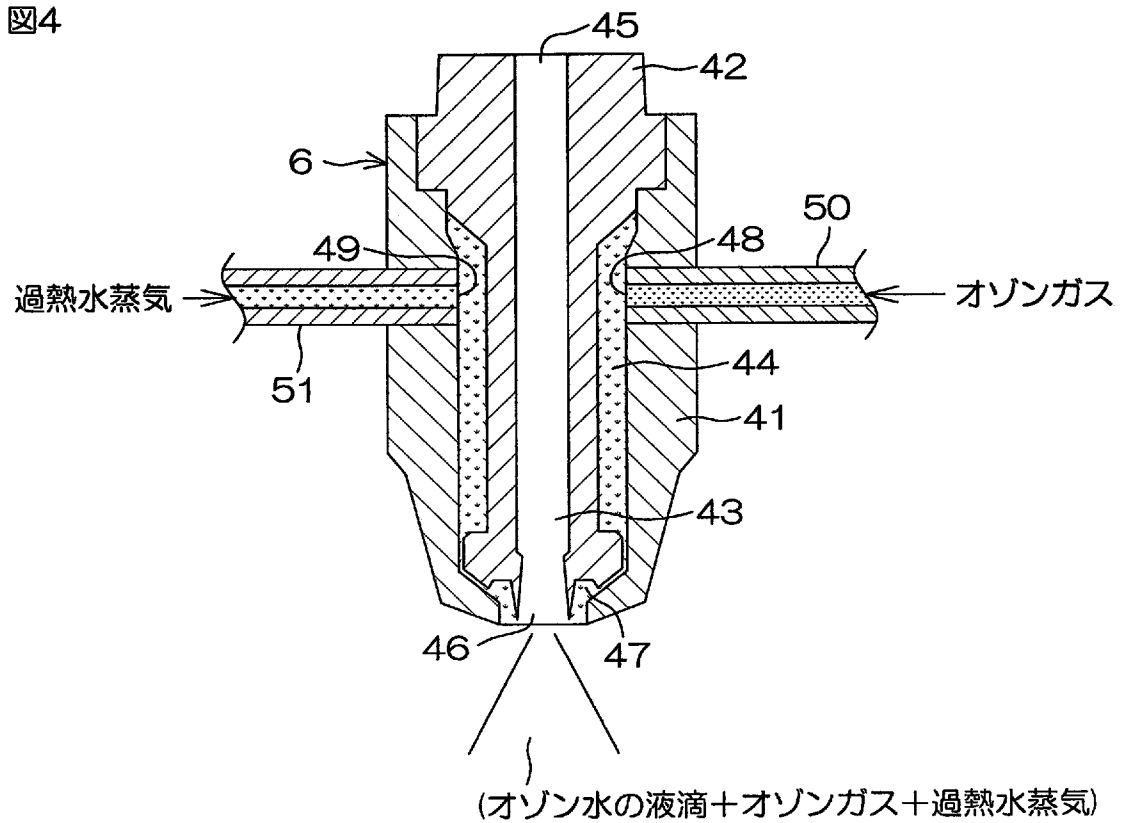
[図3]

図3



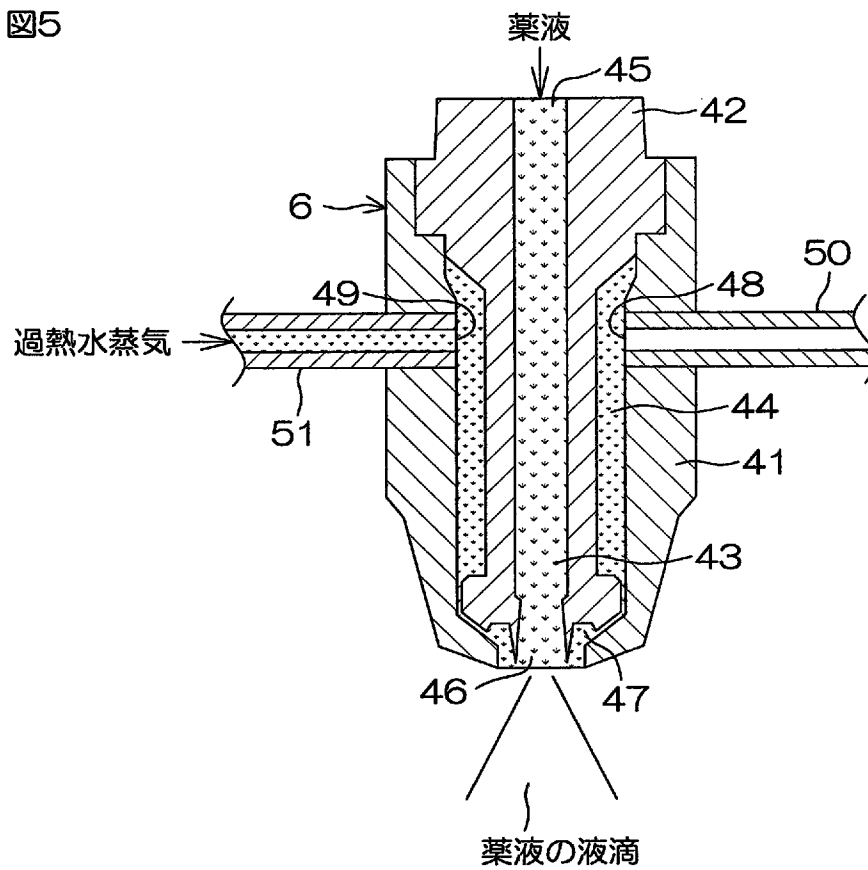
[図4]

図4



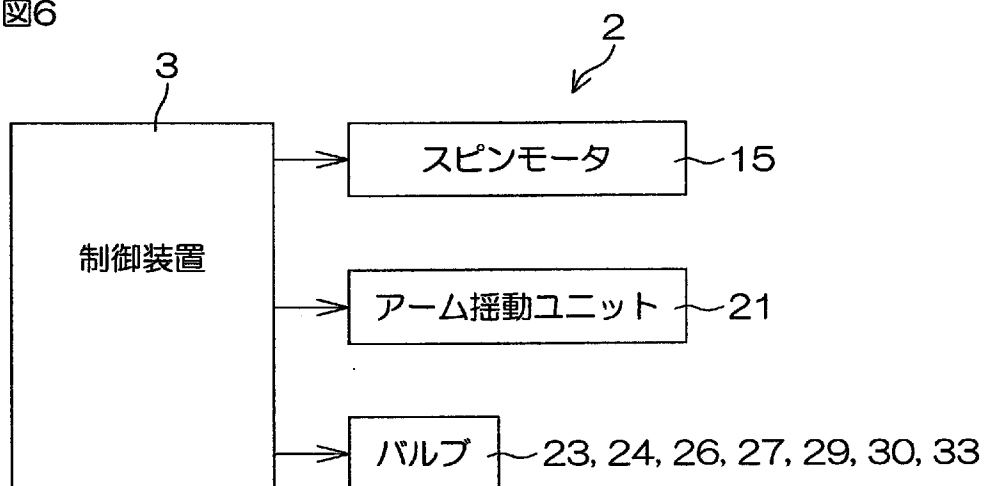
[図5]

図5



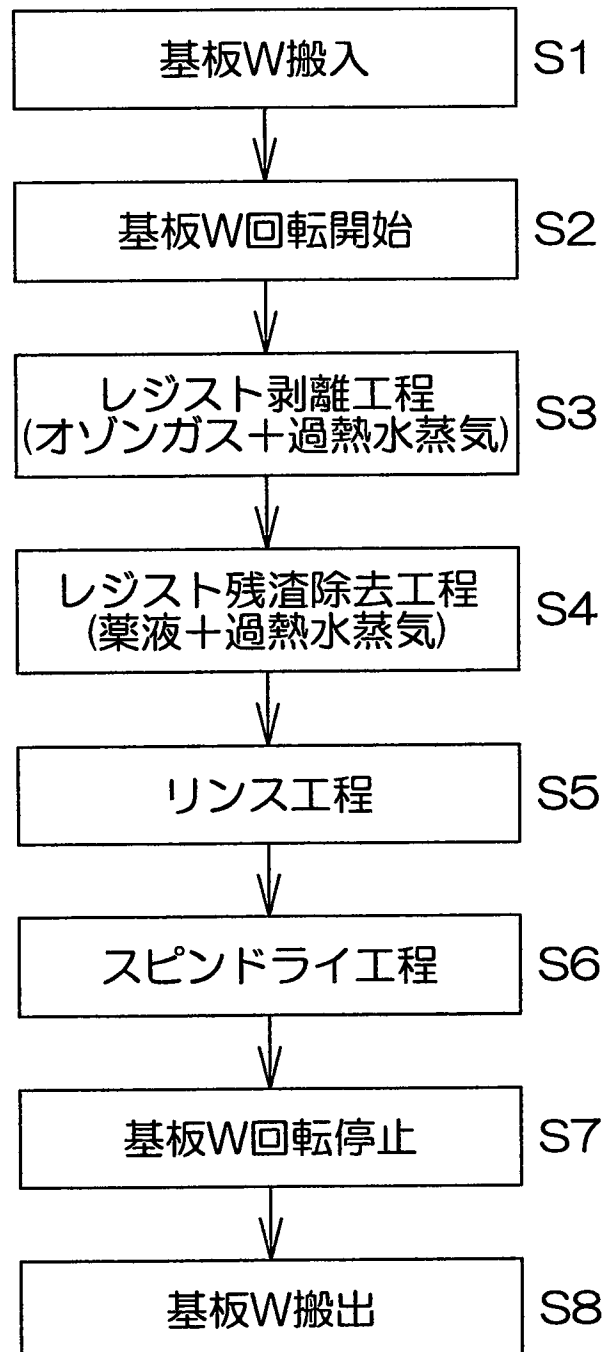
[図6]

図6



[図7]

図7



[図8A-8B]

図8A レジスト剥離工程 S3

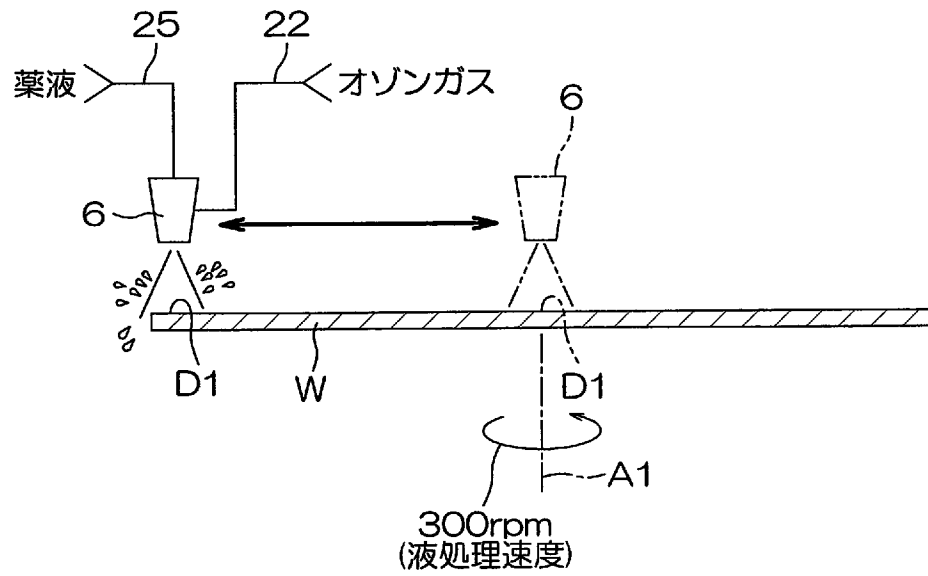
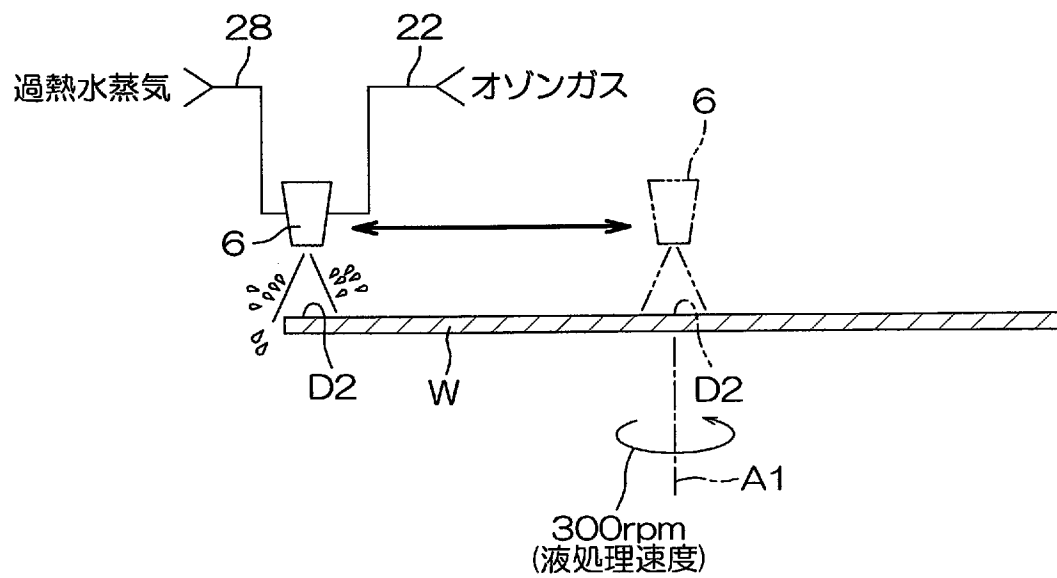
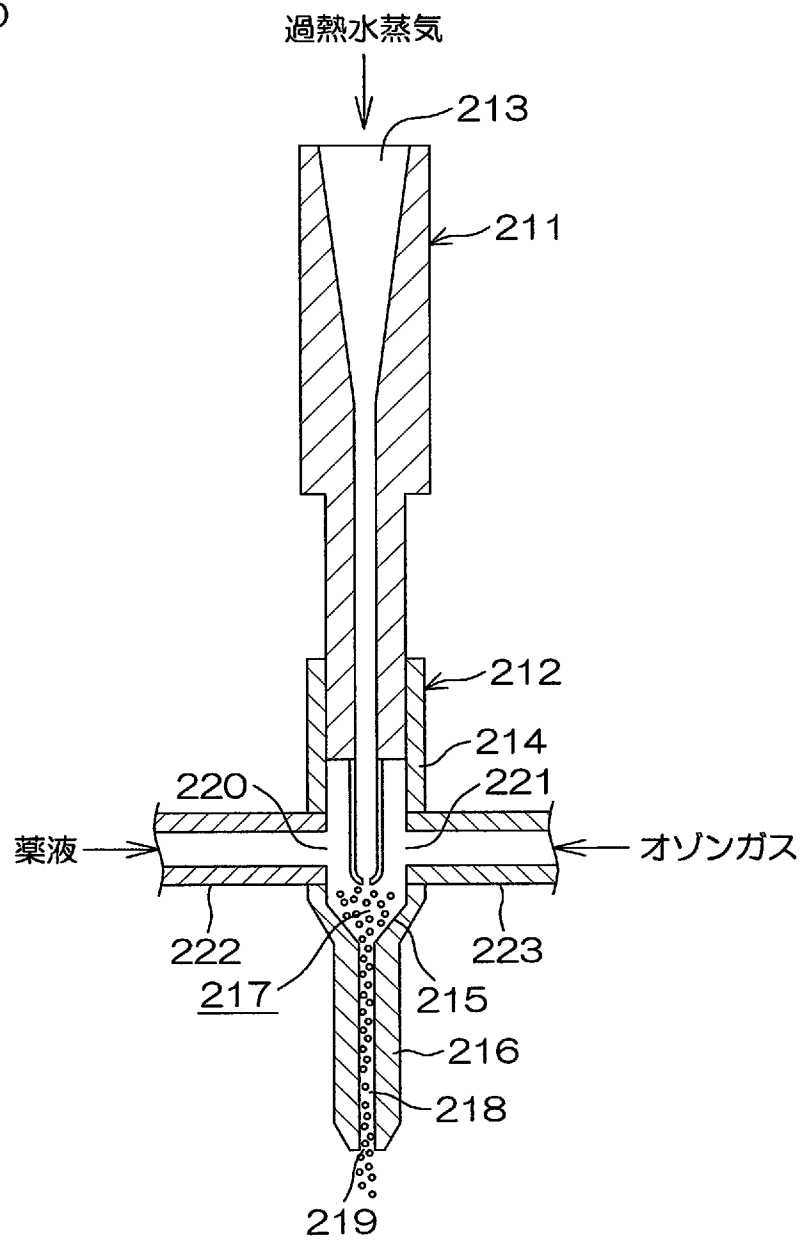


図8B レジスト残渣除去工程 S4



[図10]

図10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L21/027(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L21/027, H01L21/304		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-170554 A (Panasonic Corp.), 30 July 2009 (30.07.2009), claim 1; paragraphs [0055] to [0066], [0082]; fig. 1 to 2, 4 & US 2010/0304554 A1 claim 1; paragraphs [0084] to [0096], [0116]; fig. 1 to 2, 4 & WO 2009/087958 A1 & TW 200943002 A	1, 3-6, 8-10
Y	JP 2010-87419 A (Shibaura Mechatronics Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0027] to [0032]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1, 3-6, 8-10
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 April 2017 (26.04.17)		Date of mailing of the international search report 16 May 2017 (16.05.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005338

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-179341 A (Toshiba Corp.), 09 September 2013 (09.09.2013), paragraphs [0053] to [0059]; fig. 15 & US 2009/0255558 A1 paragraphs [0107] to [0117]; fig. 15	1, 3-6, 8-10
A	JP 2005-150460 A (SPC Electronics Corp.), 09 June 2005 (09.06.2005), paragraphs [0026] to [0040]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-10
A	JP 2004-327537 A (Tokyo Electron Ltd.), 18 November 2004 (18.11.2004), paragraphs [0021] to [0083]; fig. 1 to 8 (Family: none)	1-10
A	JP 2003-77824 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.), 14 March 2003 (14.03.2003), paragraphs [0051] to [0055]; fig. 2 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027(2006.01)i, H01L21/304(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L21/027, H01L21/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-170554 A (パナソニック株式会社)2009.07.30, [請求項1], 段落 [0055] - [0066], [0082], 図1-図2, 図4 & US 2010/0304554 A1, [請求項1], 段落 [0084]-[0096], [0116], 図1-図2, 図4 & WO 2009/087958 A1 & TW 200943002 A	1, 3-6, 8-10
Y	JP 2010-87419 A (芝浦メカトロニクス株式会社)2010.04.15, 段落 [0027] - [0032], 図1-図2 (ファミリーなし)	1, 3-6, 8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植木 隆和

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

2G

3706

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-179341 A (株式会社東芝)2013.09.09, 段落 [0053] – [0059], 図15 & US 2009/0255558 A1, 段落 [0107]–[0117], 図15	1, 3-6, 8-10
A	JP 2005-150460 A (島田理化工業株式会社)2005.06.09, 段落 [0026] – [0040], 図1 – 図2 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-327537 A (東京エレクトロン株式会社)2004.11.18, 段落 [0021] – [0083], 図1 – 図8 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-77824 A (大日本スクリーン製造株式会社)2003.03.14, 段落 [0051] – [0055], 図2 (ファミリーなし)	1-10