

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5813551号
(P5813551)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/304 6 4 8 G
	H O 1 L 21/304 6 4 3 C
	H O 1 L 21/304 6 4 3 A
	H O 1 L 21/304 6 4 7 Z

請求項の数 5 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-74193 (P2012-74193)	(73) 特許権者	000219967
(22) 出願日	平成24年3月28日(2012.3.28)		東京エレクトロン株式会社
(65) 公開番号	特開2013-207077 (P2013-207077A)		東京都港区赤坂五丁目3番1号
(43) 公開日	平成25年10月7日(2013.10.7)	(74) 代理人	100117787
審査請求日	平成26年2月24日(2014.2.24)		弁理士 勝沼 宏仁
		(74) 代理人	100091982
			弁理士 永井 浩之
		(74) 代理人	100107537
			弁理士 磯貝 克臣
		(74) 代理人	100105795
			弁理士 名塚 聡
		(74) 代理人	100096895
			弁理士 岡田 淳平
		(74) 代理人	100106655
			弁理士 森 秀行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理装置および基板処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の表面に形成されたレジスト膜を除去する基板処理方法において、
 加圧された純水のミストを含む加熱された流体を前記基板の表面に向けて流すことと、
 前記純水のミストを含む流体が前記基板の表面に到達する前に、硫酸および過酸化水素水を混合して得られた S P M 液を前記純水のミストを含む流体の流れに合流させて、前記 S P M 液と前記純水のミストを含む流体との混合流体を前記基板の表面に衝突させることと、
 を備え、

前記純水のミストを含む流体は、少なくとも 1 つの第 1 吐出口を有する第 1 ノズルを用いて吐出され、前記 S P M 液は、少なくとも 1 つの第 2 吐出口を有する第 2 ノズルを用いて吐出され、前記第 1 吐出口の軸線は前記第 2 吐出口の軸線と前記基板の表面より上方で交差し、前記純水のミストを含む流体および前記 S P M 液は、対応する第 1 吐出口および第 2 吐出口から吐出された後であってかつ前記基板に到達する前に混合される、基板処理方法。

【請求項 2】

複数の第 1 吐出口が設けられており、これら複数の第 1 吐出口は前記基板の中心部から周縁部までの範囲に配列されており、

複数の第 2 吐出口が設けられており、これら複数の第 2 吐出口は、各第 1 吐出口に対応して少なくとも 1 つずつ設けられている、請求項 1 に記載の基板処理方法。

10

20

【請求項 3】

前記純水のミストを含む流体は、さらに N 2 ガスを含んでいる請求項 1 または 2 に記載の基板処理方法。

【請求項 4】

基板の表面に形成されたレジスト膜を除去する基板処理装置において、
基板を水平に保持する基板保持部と、
前記基板保持部を回転させて前記基板を鉛直軸線周りに回転させる駆動機構と、
加圧された純水のミストを含む流体を供給する流体供給部と、
硫酸と過酸化水素水とを混合して S P M 液を生成する混合部を有する S P M 供給部と、
前記純水のミストを含む流体を前記基板に向けて吐出する少なくとも 1 つの第 1 吐出口
を有する第 1 ノズルと、

10

前記第 1 吐出口から吐出されて基板に向かう前記純水のミストを含む流体の流れに向け
て前記 S P M 液を吐出する少なくとも 1 つの第 2 吐出口を有する第 2 ノズルと、
を備え、

前記第 1 吐出口の軸線は前記第 2 吐出口の軸線と前記基板の表面より上方で交差し、前
記純水のミストを含む流体が前記基板の表面に到達する前に、前記 S P M 液が前記純水の
ミストを含む流体の流れに混合される、基板処理装置。

【請求項 5】

複数の第 1 吐出口が設けられており、これら複数の第 1 吐出口は前記基板の中心部から
周縁部までの範囲に配列されており、

20

複数の第 2 吐出口が設けられており、これら複数の第 2 吐出口は、各第 1 吐出口に対応
して少なくとも 1 つずつ設けられている、請求項 4 に記載の基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基板の表面に形成されたレジスト膜を除去する技術に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスの製造工程において、半導体ウエハ等の基板（以下、単に「ウエハ」と
もいう）に形成された処理対象膜の上に所定のパターンでレジスト膜が形成され、このレ
ジスト膜をマスクとしてエッチング、イオン注入等の処理が処理対象膜に施されるようにな
っている。処理後、不要となったレジスト膜はウエハ上から除去される。レジスト膜の
除去方法として、S P M 処理がよく用いられている。S P M 処理は、硫酸と過酸化水素水
とを混合して得た高温の S P M（Sulfuric Acid Hydrogen Peroxide Mixture）液をレジ
スト膜に供給することにより行われる。

30

【0003】

S P M 処理の効率向上のための様々な手法が提案されており、その一つとして、特許文
献 1 に記載されたものがある。特許文献 1 には、S P M 液が供給されたウエハの周囲の空
間に水蒸気雰囲気形成して、S P M 液が供給されたウエハを水蒸気に暴露して S P M 液
の温度を上昇させることにより、S P M 処理を促進させようとするものである。特許文
献 1 では、ここで用いられる水蒸気は、気体状の水であり、「霧」ではない、と明確に定義
されている。特許文献 1 には、ウエハの周囲の水蒸気は S P M 液中への凝縮により S P M
液に添加され、このとき水と S P M 液との混合による生じる反応熱により S P M 液が加熱
されるだけでなく、水が凝縮する過程において水の蒸発熱に相応する熱が S P M 液に与え
られて S P M 液が加熱され、これによって、液状の水を S P M 液に添加する場合と比較し
て、水の添加量（希釈量）に対して大きな温度上昇を与えることができる、と記載されて
いる。

40

【0004】

S P M 処理の効率向上のための他の手法としては、過酸化水素水が混合される前の硫酸
の温度を高めることにより、あるいは過酸化水素水の混合比率を増すことにより、S P M

50

液の温度を高めることが挙げられる。

【 0 0 0 5 】

ところで、S P M処理においては、レジスト膜を効率良く除去する要求と同時に、フィルムロス（レジスト膜の下にあるS i O₂膜やS i N膜などの有用な膜がS P M液により削られてしまうことを意味する）を可能な限り低減するという要求がある。S P M液の温度を高くするとレジスト膜の除去効率は向上するが、フィルムロスが増大してしまう。すなわち、レジスト膜の除去効率の向上とフィルムロスの低減という2つの要求を、同時に高いレベルで満たすことは困難である。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】国際公開W O 2 0 0 7 / 0 6 2 1 1 1パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、S P M処理においてレジスト膜の除去効率向上とフィルムロスの低減を両立することができる、基板処理技術を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は、基板の表面に形成されたレジスト膜を除去する基板処理方法において、加圧された純水のミストを含む加熱された流体を前記基板の表面に向けて流すことと、前記純水のミストを含む流体が前記基板の表面に到達する前に、硫酸および過酸化水素水を混合して得られたS P M液を前記純水のミストを含む流体の流れに合流させて、前記S P M液と前記純水のミストを含む流体との混合流体を前記基板の表面に衝突させることと、を備えた基板処理方法を提供する。

20

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、基板の表面に形成されたレジスト膜を除去する基板処理装置において、基板を水平に保持する基板保持部と、前記基板保持部を回転させて前記基板を鉛直軸線周りに回転させる駆動機構と、加圧された純水のミストを含む流体を供給する流体供給部と、硫酸と過酸化水素水とを混合してS P M液を生成する混合部を有するS P M供給部と、前記純水のミストを含む流体を前記基板に向けて吐出する少なくとも1つの第1吐出口を有する第1ノズルと、前記純水のミストを含む流体が前記基板の表面に到達する前に、前記S P M液を前記純水のミストを含む流体の流れに合流させる手段と、を備えた基板処理装置を提供する。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、加圧された純水のミストが基板の表面に到達する前にS P Mを合流させることにより、高い硫酸温度および高い過酸化水素水混合比としなくても、高いレジスト膜除去効率を達成することができる。また、フィルムロスを低減することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【 0 0 1 1 】

【図1】本発明の一実施形態に係る基板処理装置の構成を概略的に示す縦断面図である。

【図2】前記基板処理装置に設けられた天板、第1～第3ノズル、処理液供給機構を示す概略平面図である。

【図3】第1および第2ノズルの吐出口近傍の構成を示す断面図であって、図2におけるIII-III線に沿った断面図である。

【図4】ノズルの変形例を示す概略断面図である。

【図5】ノズルの他の変形例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

50

以下、図面を参照して本発明の一実施形態に係る基板処理装置 10 の構成について説明する。

【0013】

図 1 に示すように、基板処理装置 10 は、ウエハ W を水平姿勢で保持して鉛直軸線周りに回転させるための基板保持部 12 を備えている。板保持部 12 は複数、例えば 3 個の、ウエハ W の周縁部を把持する把持爪（基板保持部材）14 を有している、そのうち 1 つ以上がウエハ W の把持、解放の切替えのために可動である。基板保持部 12 は、その下方に設けられた駆動機構 16 により、鉛直軸線周りに回転可能である。駆動機構 16 は、基板保持部 12 を昇降させる機能も有している。

【0014】

基板保持部 12 の周囲を囲むようにカップ 18 が設けられており、カップ 18 は、回転するウエハ W に供給されて遠心力によりウエハ W 外方に飛散する処理液を受け止めて、周囲の空間に飛散しないようにする。カップ 18 の底部には処理液および反応生成物をカップ 18 の外部に排出するための排出口 19 が設けられている。排出口 19 には、図示しないミストトラップおよび排気手段などが接続されている。

【0015】

基板処理装置 10 は、ウエハ W の処理中に基板保持部 12 に保持されたウエハ W を上方から覆う円形の天板 20 を有している。天板 20 は、カップ 18 の外に処理雰囲気拡散することを防止するために設けられている。天板 20 は、図中に概略的に示す天板移動機構 22 により、カップ 18 の上部開口を塞ぐとともに基板保持部 12 により保持されたウエハ W を上方から覆う進出位置（図 1 に示す位置）と、当該進出位置から退避してカップ 18 の上部開口を完全に開放する退避位置との間で移動可能である。

【0016】

天板 20 には、ウエハ W に各種処理液を供給するための複数種のノズルが内蔵されている。以下に、ノズルについて図 2 および図 3 も参照して説明する。

【0017】

特に図 2 に明りょうに示されるように、天板 20 に、天板 20 の半径方向（すなわち処理対象であるウエハ W の半径方向）に延びる棒状のノズルブロック 24 が埋設されている。ノズルブロック 24 には、天板 20 の半径方向に延びる第 1 ノズル 30 と、第 1 ノズル 30 を挟んで第 1 ノズルの両側に第 1 ノズルと平行に延びる一対の第 2 ノズル 40 が設けられている。

【0018】

第 1 ノズル 30 は、DIW のミスト（霧ないし微小液滴）と N₂ ガス（窒素ガス）との混合流体からなる二流体（以下に「DIW/N₂ 二流体」とも呼ぶ）をウエハ W に吐出するために設けられている。第 1 ノズル 30 は、天板 20 の半径方向に並んだ複数（例えば 20 個）の吐出口 31（第 1 吐出口）を有している。吐出口 31 は、処理対象であるウエハ W の中心からウエハ W の外周縁に至るまでのウエハ表面の全範囲をカバーできるように、天板 20（ウエハ W）の中心から天板 20（ウエハ W）の周縁まで半径方向に延びる直線上に互いに間隔を空けて配置されている。一実施形態において、吐出口 31 の開口寸法は 1.0 mm 程度、吐出口 31 の配列ピッチは例えば 6 mm 程度とすることができるが、むしろこれに限定されるものではない。最もウエハ W の中心側に位置する吐出口 31 はウエハ W の中心の真上に位置するように設けられることが好ましい。

【0019】

ノズルブロック 24 の内部には、天板 20 の半径方向に延びる分配通路 32 が設けられている。前記複数の吐出口 31 は分配通路 32 の底部に等間隔で接続されており、各吐出口 31 と分配通路 32 とを接続する吐出路の分配通路 32 への接続ポイントが図 2 において×印で示されている。分配通路 32 の両端には、DIW/N₂ 二流体を供給するための二流体供給機構（二流体供給部）30A が接続されている。二流体供給機構 30A は、DIW 供給源 33a に接続された DIW 管路 33 を有しており、DIW 管路 33 には開閉弁 33b および流量制御弁 33c が介設されている。また、二流体供給機構 30A は、N₂

10

20

30

40

50

ガス供給源 3 4 a に接続された N 2 ガス管路 3 4 を有しており、N 2 ガス管路 3 4 には開閉弁 3 4 b および流量制御弁 3 4 c が介設されている。D I W 管路 3 3 と N 2 ガス管路 3 4 の合流点に霧化器として形成されたミキサー 3 5 が設けられており、このミキサー 3 5 において常温の液体状態の D I W が常温の N 2 ガスと混合される際に霧化されて下流側の二流体管路 3 7 に流出する。二流体管路 3 7 にはヒータ 3 6 (例えば赤外線ヒータ) が介設されており、ヒータ 3 6 により D I W / N 2 二流体が加熱されて、二流体管路 3 7 をさらに下流側に流れてゆく。二流体管路 3 7 は二又に分岐して分岐管路 3 7 a , 3 7 b となり、分岐管路 3 7 a , 3 7 b は分配通路 3 2 の両端部にそれぞれ接続されている。

【 0 0 2 0 】

ヒータ 3 6 の下流側において、二流体管路 3 7 にはドレン管路 3 8 が接続されている。ドレン管路 3 8 の接続点より下流側において二流体管路 3 7 に開閉弁 3 8 a が設けられており、また、ドレン管路 3 8 には開閉弁 3 8 b が設けられている。D I W および N 2 ガスの供給開始後にヒータ 3 6 の下流側に十分に安定した温度および霧化状態で D I W / N 2 二流体が流れ出す状態になるまでの間、開閉弁 3 8 a が閉じられるとともに開閉弁 3 8 b が開かれた状態とされ、ドレン管路 3 8 に混合流体が捨てられる。十分に安定した状態で D I W / N 2 二流体が流れるようになったら、開閉弁 3 8 a が開かれるとともに開閉弁 3 8 b が閉じられ、第 1 ノズル 3 0 に向けて混合流体が送られる。

【 0 0 2 1 】

好適な一実施形態においては(これに限定されるものではないが)、N 2 ガスは 0 . 2 ~ 0 . 3 M P a 程度の高圧で供給され、ヒータ 3 6 は D I W / N 2 二流体を 1 0 0 程度に加熱する。比較的高圧の N 2 ガスのために二流体管路 3 7 内の圧力も比較的高くなり、このため加熱されても D I W / N 2 二流体中に含まれる D I W ミストは気化されずに、ミストの状態(すなわち液相状態)を保つ。加熱された D I W / N 2 二流体は、吐出口 3 1 に至るまでの間に管路(3 7 他)の壁面に熱を奪われながら流れるので、4 0 ~ 5 0 程度の温度まで温度低下した後に吐出口 3 1 からウエハ W に向けて吐出される。D I W / N 2 二流体の温度低下を抑制したい場合には、管路 3 7 等に断熱材あるいはテープヒータ等の加熱手段を設けてもよい。

【 0 0 2 2 】

第 1 ノズル 3 0 の両側に設けられた一对の第 2 ノズル 4 0 は、加熱された硫酸と常温の過酸化水素水とを混合してなる S P M 液をウエハ W に向けて吐出するために設けられている。説明の便宜上で一对の第 2 ノズル 4 0 を互いに区別する必要がある場合には、一方の第 2 ノズル 4 0 に参照符号「4 0 a」を付け、他方の第 2 ノズル 4 0 に参照符号「4 0 b」を付けるものとする。各第 2 ノズル 4 0 は、第 1 ノズル 3 0 の吐出口 3 1 の配列方向と平行な方向に並んだ複数の吐出口 4 1 (第 2 吐出口)を有している。本実施形態においては、図 3 に示すように、1 つの吐出口 3 1 の両脇に 2 つの吐出口 4 1 が設けられている。しかしながら、1 つの吐出口 3 1 に対して 1 つの吐出口 4 1 が設けられていてもよい。

【 0 0 2 3 】

ノズルブロック 2 4 の内部には、分配通路 3 2 と平行に延びる分配通路 4 2 が設けられている。前記複数の吐出口 4 1 は分配通路 4 2 の底部に等間隔で接続されており、各吐出口 4 1 と分配通路 4 2 とを接続する吐出路の分配通路 4 2 への接続ポイントが図 2 において×印で示されている。分配通路 4 2 の両端には、S P M 液を供給するための S P M 供給機構(S P M 供給部)4 0 A が接続されている。S P M 供給機構 4 0 A は、硫酸(H_2SO_4)供給源 4 3 a に接続された硫酸管路 4 3 を有しており、硫酸管路 4 3 には開閉弁 4 3 b、流量制御弁 4 3 c、硫酸を加熱するヒータ 4 5 (例えば赤外線ヒータ)が介設されている。S P M 供給機構 4 0 A は、過酸化水素水(H_2O_2)供給源 4 4 a に接続された過酸化水素水管路 4 4 を有しており、過酸化水素水管路 4 4 には開閉弁 4 4 b および流量制御弁 4 4 c が介設されている。硫酸管路 4 3 と過酸化水素水管路 4 4 の合流点にミキサー 4 6 が設けられており、そこで加熱された硫酸と常温の過酸化水素水が均一に混合されて S P M 液となり、下流側の S P M 管路 4 7 に流出する。

【 0 0 2 4 】

S P M管路47は二又に分岐して一对の第2ノズル40の各々にS P M液を供給するための分岐管路47a, 47bとなる。分岐管路47aはさらに二又に分岐して分岐管路47a1、47a2となり、一方の第2ノズル40(40a)の分配通路42の両端部にそれぞれ接続される。同様に、分岐管路47bはさらに分岐して分岐管路47b1、47b2となり、他方の第2ノズル40(40b)の分配通路42の両端部にそれぞれ接続される。このとき2つの分岐管路47a, 47bの長さは互いに同一にし、4つの分岐管路47a1、47a2、47b1、47b2は互いに同一にしている。

【0025】

図3に示すように、D I W / N 2二流体が、吐出口31からウエハWの表面に対してほぼ垂直に入射するように吐出される。また、S P M液が、吐出口31の両脇に設けられた一对の吐出口41から、吐出口31からウエハW表面に向かう二流体の流れに向けて、斜め下方に吐出される。すなわち、一对の吐出口41から吐出されるS P M液は、吐出口31からウエハW表面に向かうD I W / N 2二流体がウエハWに到達する前にD I W / N 2二流体に合流して混合されるようになっている。

【0026】

図1および図2に示すように、天板20にはさらに、ウエハWの中央部に向けて常温のD I Wを供給するための第3ノズル50(「中央ノズル」とも呼ぶ)が組み込まれている。先に述べたように第1ノズル30の最もウエハ中心側の吐出口31がウエハW中心の真上に位置するようになっているので、吐出口31から外れた位置からD I WをウエハW中心に向けて吐出できるようにするために、第3ノズル50の吐出口51の軸線はウエハW中心を向いている。吐出口51は、当該吐出口51にD I Wを供給するためのD I W供給機構(D I W供給部)50Aに接続されている。D I W供給機構50Aは、D I W供給源53aに接続されたD I W管路53を有しており、D I W管路53には開閉弁53bおよび流量制御弁53cが介設されている。

【0027】

図1に概略的に示すように、基板処理装置10は、その全体の動作を統括制御するコントローラ200を有している。コントローラ200は、基板処理装置10の全ての機能部品(例えば、基板保持部12、駆動機構16、各弁等)の動作を制御する。コントローラ200は、ハードウェアとして例えば汎用コンピュータと、ソフトウェアとして当該コンピュータを動作させるためのプログラム(装置制御プログラムおよび処理レシピ等)とにより実現することができる。ソフトウェアは、コンピュータに固定的に設けられたハードディスクドライブ等の記憶媒体に格納されるか、あるいはC D - R O M、D V D、フラッシュメモリ等の着脱可能にコンピュータにセットされる記憶媒体に格納される。このような記憶媒体が図2において参照符号201で示されている。プロセッサ202は必要に応じて図示しないユーザーインターフェースからの指示等に基づいて所定の処理レシピを記憶媒体201から呼び出して実行させ、これによってコントローラ200の制御の下で基板処理装置10の各機能部品が動作して所定の処理が行われる。

【0028】

次に、上述した基板処理装置10を用いて、ウエハWの上面にある不要なレジスト膜、特にイオン注入され表面に硬質層を有するハイドロレジスト膜を除去する洗浄処理の一連の工程について説明する。以下に示す洗浄処理の一連の工程は、コントローラ200が基板処理装置10の各機能部品の動作を制御することにより行われる。

【0029】

まず、天板移動機構22により天板20を退避位置に移動させ、駆動機構16により基板保持部12を上昇させる。除去すべき不要なレジスト膜を表面に有するウエハWが、図示しない搬送アームによって、基板処理装置10の外部から基板保持部12の位置に搬入される。ウエハWが把持爪14により保持されると、前記図示しない搬送アームが退出する。基板保持部12が下降して、次いで天板20がウエハWの真上の進出位置に移動し、カップ18の上部開口を塞ぐとともに、ウエハWの上方を覆う。

【0030】

〔 S P M / 二流体洗浄処理 〕

次に、駆動機構 1 6 によりウエハ W を回転させる。この状態で、二流体供給機構 3 0 A および S P M 供給機構 4 0 A を動作させ、図 3 に示すように、D I W / N 2 二流体を吐出口 3 1 から吐出させ、S P M 液を吐出口 4 1 から吐出させる。D I W / N 2 二流体と S P M 液はウエハ W に到達する前に混合され、この混合流体によりウエハ W 表面の不要なレジスト膜が剥離される。剥離されたレジスト膜は遠心力によりウエハの外方に向かって流れる S P M 液および D I W を混合してなる混合液体と一緒に、ウエハ W の外方に流出する。この S P M / 二流体洗浄処理の詳細については後述する。

【 0 0 3 1 〕

〔 二流体リンス処理 〕

上記の S P M / 二流体洗浄処理を所定時間実行した後、ウエハ W の回転を継続しつつ、吐出口 4 1 からの S P M 液の吐出を停止する一方で、吐出口 3 1 からの D I W / N 2 二流体の吐出を継続し、二流体リンス処理を行う。D I W / N 2 二流体の物理的エネルギーにより、ウエハ W 表面上に残留している S P M 液、レジスト残渣、反応生成物等が、ウエハ W 表面から除去されるとともに、遠心力によりウエハの外方に向かって流れる D I W と一緒にウエハ W の外方に流出する。なお、D I W / N 2 二流体は加熱されているため、ウエハ W が比較的高温となる S P M / 二流体洗浄処理の直後に常温 D I W によりリンス処理を行う場合に比べて、ウエハ W の熱衝撃を低減することができ、ウエハの反りを防止することができる。

【 0 0 3 2 〕

〔 D I W リンス処理 〕

二流体リンス処理を所定時間行った後、ウエハ W の回転を継続したまま、吐出口 3 1 からの D I W / N 2 二流体の吐出を停止するとともに、第 3 ノズル 5 0 の吐出口 5 1 から、ウエハ W の中心部に向けて常温の純水を供給し、D I W リンス処理を行う。これにより、ウエハ W 表面上に残留している不要な物質がほぼ完全に洗い流される。

【 0 0 3 3 〕

〔 スピン乾燥処理 〕

D I W リンス処理を所定時間行った後、吐出口 5 1 からの D I W の吐出を停止し、ウエハ W の回転速度を増し、ウエハ W 表面上にある D I W を振り切って、ウエハ W を乾燥させる。以上により 1 枚のウエハ W に対する一連の液処理が終了する。その後、前述したウエハ搬入と逆の手順により、処理済みのウエハ W が基板処理装置 1 0 から搬出される。

【 0 0 3 4 〕

次に、S P M / 二流体洗浄処理の詳細について説明する。S P M 液のレジスト剥離能力に大きな影響を及ぼす因子の一つとして、S P M 液の温度がある。S P M 液の温度が高くなれば、S P M 液のレジスト剥離能力は高くなる。S P M 液の温度を高くするには、混合前の硫酸の温度を高くすればよい。しかしながら、硫酸温度が高いと、これと混合される過酸化水素水中の H_2O_2 が H_2O になる反応が促進され、S P M 液中の水分含有量が高くなり、水分量が高いとフィルムロスが増大する。本実施形態では、混合前の硫酸温度を低くすることにより、S P M 液中の水分量を減少させてフィルムロスを低減を図っている。しかしながら、硫酸温度を低くすると、S P M 液の温度も低くなり、レジスト剥離能力も低下してしまう。また、本実施形態では、S P M 液を生成する際の硫酸に対する過酸化水素水混合比も減少させている。一般的な S P M 処理と同様に、本実施形態において過酸化水素水供給源 4 4 a から供給される過酸化水素水は 3 0 w/v % H_2O_2 でありもともと H_2O を多く含んでいる。また、上述したように硫酸との混合により H_2O_2 が H_2O になる。従って、過酸化水素水混合比を減少させることにより S P M 液中に含まれる水分量を減らすことができ、フィルムロスを低減することができる。もちろん、過酸化水素水混合比を減少させることによっても、S P M 液の温度は低下する。

【 0 0 3 5 〕

本実施形態では、S P M 液の温度が低下することによるレジスト剥離能力の低下を補うため、S P M 液がレジストに到達する少し前に D I W と混合し、混合時に生じる水和熱に

10

20

30

40

50

よりSPM液の温度を上昇させている。SPM液に混合するDIWは、加熱されたものであることが好ましく、そうすれば、混合時の水和熱が無駄に失われずSPM液の温度上昇に寄与するため、レジスト膜を効率良く剥離することができる。なお、DIWを混合することによりSPM液中の水分量は増加するが、それでも、従来条件である高い硫酸温度および高い過酸化水素水混合比の場合にSPM液中に含まれる水分量よりも少ない。

【0036】

本実施形態においては、例えば以下のような条件でSPM液およびDIW（DIW/N₂二流体に含まれるDIW）が供給される。

- ・硫酸に対する過酸化水素水の混合比が、流量比（体積比）で、硫酸：過酸化水素水＝10：1より小さい（例えば10：1～20：1）。

10

- ・ウエハWに供給されるSPM液流量が1L/min（リットル/分）、或いはそれ以下。

- ・DIW混合直前におけるSPM液温度が100～180（過酸化水素水と混合する前の硫酸温度は例えば140～150）

- ・DIW流量が100ml/min（ミリリットル/分）、或いはそれ以下。

なお、SPM液流量を1L/min、DIW流量を100ml/minとした場合、DIWを混合後のSPM液温度は約20 上昇した。

上記の硫酸温度および過酸化水素水混合比は、高い硫酸温度および高い過酸化水素水混合比に依存して高いレジスト除去効率を求める従来の一般的なSPM処理と比較してかなり低いものである。なお、本実施形態において、硫酸供給源43aから供給される硫酸は98%濃硫酸であり、また、過酸化水素水供給源44aから供給される過酸化水素水は30w/v% H₂O₂であり、この点については一般的なSPM処理と同じである。

20

【0037】

なお、SPM液のレジスト剥離能力に大きな影響を及ぼす因子にはSPM液中のカロ酸（H₂SO₅）の濃度があり、カロ酸濃度が高いほどSPM液のレジスト剥離能力は高くなる。カロ酸は、硫酸と過酸化水素水を混合することにより反応式「H₂SO₄ + H₂O₂ → H₂SO₅ + H₂O・・・（式1）」に従い生じる（この反応自体は吸熱反応である）。カロ酸濃度は、硫酸と過酸化水素水とを混合した後に時間経過とともに上昇し、ピークを迎えた後、カロ酸の分解により徐々に低下してゆく。従って、十分にカロ酸の濃度が高くなった状態で（カロ酸濃度がピーク値付近で）SPM液をレジスト膜に供給することが、レジスト剥離効果の観点から好ましい。上述のように硫酸温度を低くするとカロ酸の生成が遅くなるため、硫酸と過酸化水素水との混合ポイントであるミキサー46から吐出口41までの経路距離を、カロ酸の生成のための十分な反応時間が確保されるような値に設定することが好ましい。経路距離の最適値は、装置構成並びに硫酸および過酸化水素水の流速、温度、濃度等の各種条件の変化に伴い変化するため、SPM液中のカロ酸濃度がピークを迎える時点でSPM液がウエハWに到達できるような経路距離および硫酸/過酸化水素水の供給条件を、実験に基づいて定めることが望ましい。なお、前述したように生成されたカロ酸は自然に分解し、SPM液の温度が高いほど分解速度は高い。DIWを早期にSPM液に混合して水和熱によりSPM液の温度を早期に上昇させてしてしまうと、カロ酸の分解が促進され、SPM液がレジスト膜に到達したときのカロ酸濃度が低くなるので好ましくない。この観点からも、DIWとSPM液との混合はSPM液がレジスト膜に到達する直前または少し前の時点で行うことが好ましい。

30

40

【0038】

本実施形態では、DIWはミスト（液滴）状態で吐出口31から噴射された後にSPM液と混合されるので、SPM液とDIWとの混合を速やかに完了させて水和熱による迅速な昇温が達成される。なお、DIWがガス（水蒸気）状態で吐出口31から噴射された後にSPM液と混合された場合には、SPM液とDIWとの迅速な混合は不可能である。DIWを加圧してミスト状態で吐出口31から吐出すること、すなわちDIW/N₂二流体を吐出口31から吐出することは、別の利点ももたらす。すなわち、二流体がレジスト膜に与える物理的エネルギーによって、レジスト膜の表面の破壊が促進され、レジスト膜が

50

ハイドロレジスト膜であったとしても短時間でのレジスト剥離が可能となる。

【 0 0 3 9 】

過酸化水素水と混合する前の硫酸温度を低くすることは、フィルムロス低減以外の観点からも好ましい。まず、混合前の硫酸温度を低くすることにより混合後の S P M 液の温度も低くなり、配管および配管内部品の熱的負荷が低減され、これらの部材の長寿命化または低コスト化を達成することができる。また、S P M 液中に発泡が生じることを防止することができる。さらには、カロ酸の生成効率が低下することを防止することができる。

【 0 0 4 0 】

以上述べてきたように、本実施形態によれば、加圧された純水のミストの流れを基板の表面に到達する前に S P M 液の流れと合流させることにより、高い硫酸温度および高い過酸化水素水混合比としなくても、フィルムロスを低減しつつ高いレジスト膜除去効率を達成することができる。

10

【 0 0 4 1 】

なお、上記実施形態においては、硫酸と過酸化水素水との混合液 (S P M 液) と D I W / N 2 二流体とを各々の吐出口から吐出した後に混合しているが、これに限定されるものではない。例えば、図 4 に示すように、S P M 液のための吐出路 4 1 ' の末端を吐出口 3 1 ' に繋がる吐出路内に開口するようにして、D I W / N 2 二流体が吐出口 3 1 ' から吐出される前に、D I W / N 2 二流体の流れに吐出路 4 1 ' からの S P M 液の流れを合流させてもよい。

【 0 0 4 2 】

20

また、上記実施形態においては、D I W と N 2 ガスを吐出口 3 1 から離れた上流側で混合していたが、これに限定されるものではなく、図 5 に示すように吐出口 3 1 " の近傍まで D I W と N 2 ガスとを別経路で流し、両者を吐出口 3 1 " の近傍で混合することにより D I W をミスト化してもよい。この場合は少なくとも D I W は N 2 ガスと混合する前に加熱しておく必要がある。また、N 2 ガスも D I W と混合する前に加熱しておいてもよい。また、この場合、S P M 液は、D I W / N 2 二流体が吐出口 3 1 " から吐出された後に D I W / N 2 二流体と混合してもよいし、吐出口 3 1 " の直前で D I W / N 2 二流体と混合してもよい。

【 0 0 4 3 】

また、上記実施形態において、S P M / 二流体洗浄工程と二流体リンス工程との間に、D I W / N 2 二流体を流さずに S P M 液のみを流す S P M 洗浄工程を設けてもよい。すなわち、S P M / 二流体洗浄工程を所定時間実行した後、吐出口 3 1 からの D I W / N 2 二流体の吐出を停止する一方で、吐出口 4 1 からの S P M 液の吐出を継続する。これにより、D I W が S P M 液に混合されることに起因する発熱がなくなるため、カロ酸濃度は十分に高いが比較的低温の S P M 液がウエハ W に供給される。このような S P M 液であっても、S P M / 二流体洗浄工程によりレジスト膜表面のハードレイヤを破壊した後であれば、残ったレジスト膜を除去することができる。しかも、比較的低温の S P M 液を用いることにより、フィルムロスを大幅に低減することができる。

30

【 0 0 4 4 】

上記実施形態においては、ウエハ W の半径方向に配列された複数の吐出口 3 1 を有する第 1 ノズル 3 0 と複数の吐出口 3 1 の配列方向と平行な方向に配列された複数の吐出口 4 1 を有する第 2 ノズルとを用いており、このことは処理の面内均一性を確保する上で好ましいのであるが、これに限定されるものではない。例えば S P M 液を吐出するための 1 つの吐出口と D I W / N 2 二流体を吐出するための 1 つの吐出口を有するノズルを設けて、当該ノズルをウエハ W の中心の上方に位置させながら、あるいは当該ノズルを半径方向に移動させながら S P M 液および D I W / N 2 二流体を吐出させることにより処理を行うことも可能である。また、S P M 液の流れに合流させるものは加圧された D I W のミストを含む流体であればよく、当該流体は N 2 ガスを含んでいることが好ましいが、N 2 ガスの代わりに他の非反応性かつ非汚染性のガス例えば清浄エアを含んでいてもよい。

40

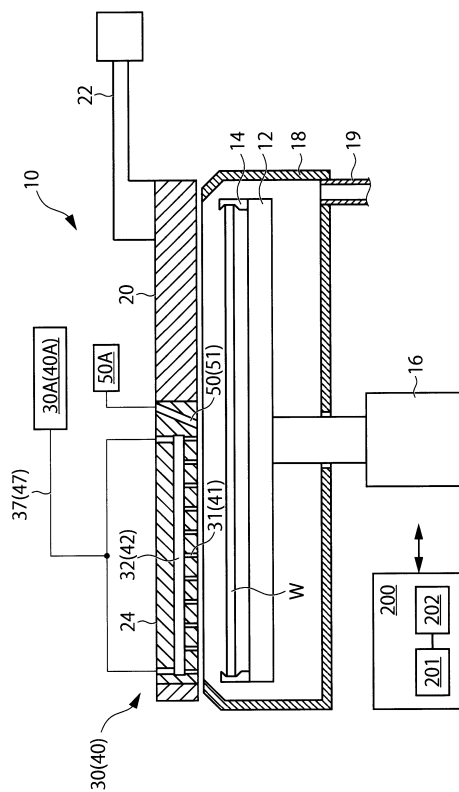
【 符号の説明 】

50

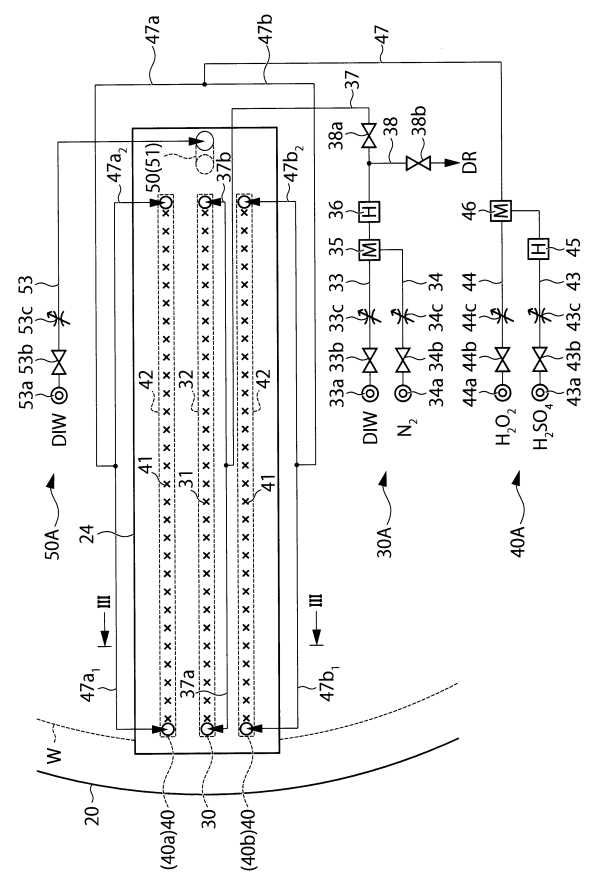
【 0 0 4 5 】

- W 基板（ウエハ）
 1 0 基板処理装置
 1 2 基板保持部
 1 8 駆動機構
 3 0 A 流体供給部（二流体供給部）
 4 0 A S P M供給部
 3 0 第 1 ノズル
 3 1 第 1 吐出口
 4 0 第 2 ノズル
 4 1 第 2 吐出口
 4 6 混合部

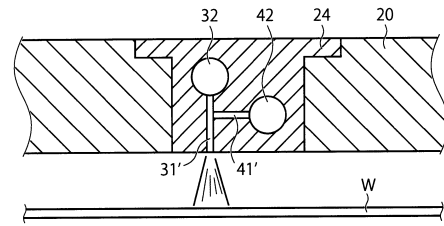
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(74)代理人 100127465

弁理士 堀田 幸裕

(72)発明者 伊 藤 規 宏

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 八 谷 洋 介

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 河 野 央

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 相 浦 一 博

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 菅 野 至

東京都港区赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内

審査官 鈴木 和樹

(56)参考文献 特開2011-014906(JP,A)

特開2005-039205(JP,A)

特開2005-353739(JP,A)

特開2006-093497(JP,A)

特開2002-270564(JP,A)

特開2007-194351(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304