(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-201302
(P2013-201302A)
(43)公開日　平成25年10月3日(2013.10.3)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 21/027	(2006.01)	H01L	21/30	569F	5F146
H01L 21/304	(2006.01)	H01L	21/304	651Z	5F157

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2012-68944(P2012-68944)
(22)出願日　平成24年3月26日(2012.3.26)

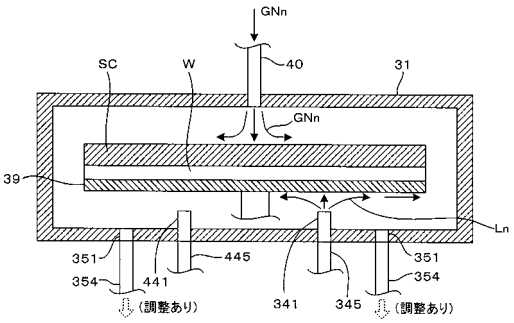
(71)出願人　000207551
大日本スクリーン製造株式会社
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る４丁目天神北町１番地の１
(74)代理人　100105935
弁理士　振角　正一
(74)代理人　100105980
弁理士　梁瀬　右司
(74)代理人　100136836
弁理士　大西　一正
(72)発明者　北川　広明
京都府京都市上京区堀川通寺之内上る４丁目天神北町１番地の１　大日本スクリーン製造株式会社内

Ｆターム(参考)　5F146 LA14

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)【要約】
【課題】超臨界状態を実現するために必要な圧力よりも低い圧力環境下で、基板に設けられたパターンを損傷させることなく基板に付着した液体を取り除く。
【解決手段】基板Wの表面に付着したＩＰＡ液を液体二酸化炭素ＬＣに置換した後、当該液体二酸化炭素ＬＣを固体二酸化炭素ＳＣへ相転移させ（凝固工程）、さらに固体二酸化炭素を二酸化炭素ガスへ昇華させている。このため、パターン間に毛管力が作用することはなく、基板表面のパターンの倒壊を防止しながら基板Wを乾燥させることができる。また、この凝固工程中において、二酸化炭素の三重点の圧力以上の分圧を有する常温窒素ガスＧＮｎを乾燥処理チャンバ３１内に供給して加圧している。このため、基板W上の液体二酸化炭素ＬＣを凝固させる際の相変化を安定化させることができ、昇華乾燥の信頼性を高めることができる。
【選択図】図６



【特許請求の範囲】
【請求項１】
液体が付着した基板を収容する処理室に昇華材を供給して前記基板上の前記液体を液状の前記昇華材に置換する置換工程と、
前記処理室を前記昇華材の三重点よりも高い圧力に加圧しながら前記基板上の液状の前記昇華材を凝固させる凝固工程と、
凝固した前記昇華材を昇華させて前記基板上から除去する除去工程と
を備えることを特徴とする基板処理方法。
【請求項２】
請求項１に記載の基板処理方法であって、
前記凝固工程は、前記昇華材の三重点以上の分圧を有する気体を前記処理室に供給して加圧しつつ、前記基板上の液状の前記昇華材を冷却して凝固させる基板処理方法。
【請求項３】
請求項２に記載の基板処理方法であって、
前記凝固工程は、前記昇華材の三重点以下の温度に冷却して前記昇華材を凝固させる基板処理方法。
【請求項４】
請求項１ないし３のいずれか一項に記載の基板処理方法であって、
前記除去工程は、前記処理室を前記昇華材の三重点よりも低い圧力に減圧した後で前記処理室を昇温して前記昇華材を昇華させる基板処理方法。
【請求項５】
請求項４に記載の基板処理方法であって、
前記除去工程での前記昇華材の三重点よりも低い圧力とは、大気圧である基板処理方法。
【請求項６】
請求項３に記載の基板処理方法であって、
前記凝固工程は大気圧における前記昇華材の昇華点以上の温度に冷却して前記昇華材を凝固させる基板処理方法。
【請求項７】
請求項６に記載の基板処理方法であって、
前記除去工程は前記処理室を大気圧に減圧して前記昇華材を昇華させる基板処理方法。
【請求項８】
液体が付着した基板を収容する処理室と、
前記処理室に昇華材を供給して前記基板上の前記液体を液状の前記昇華材に置換する置換手段と、
前記基板上の液状の前記昇華材を凝固させる凝固手段と、
凝固した前記昇華材を昇華させて前記基板上から除去する除去手段と、
前記凝固手段による前記処理室内での前記昇華材の凝固時に、前記処理室を前記昇華材の三重点よりも高い圧力に加圧する加圧手段と
を備えることを特徴とする基板処理装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
この発明は、半導体基板、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板、光ディスク用基板、太陽電池用パネルなどの各種基板（以下、単に「基板」と称する）に付着した液体を基板から取り除く基板処理装置および基板処理方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
半導体装置や液晶表示装置などの電子部品の製造工程では、基板の表面に成膜やエッチングなどの処理を繰り返し施して微細パターンを形成していく工程が含まれる。ここで、

微細加工を良好に行うためには基板表面を清浄な状態に保つ必要があり、必要に応じて基板表面に対して洗浄処理が行われる。例えばフォトリソグラフィにおける現像処理では、露光されてパターンが転写された基板に対して、現像液などの薬液の塗布が行われた後、当該薬液を基板から除去するためにリンス液による洗浄が行われる。

【０００３】

ところが、近年、基板表面に形成されるパターンは、より微細化する傾向にある。このため、基板に付着する液体を除去して乾燥させる際に、パターンの微細構造に入りこんだ液体と、液体に接する気体と、の境界面に働く表面張力（毛管力）が、パターン中で隣接する凸部同士を引き寄せて倒壊させるという問題があった。

【０００４】

そこで、このような毛管力に起因するパターンの倒壊を防ぐために、超臨界状態の二酸化炭素を基板表面に形成されたパターンに供給した後、これを気化させることにより、基板の表面を乾燥させる技術が提案されている（例えば特許文献１参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２００８－７２１１８号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

しかしながら、特許文献１に開示されているように、超臨界状態を比較的実現しやすい二酸化炭素であっても、超臨界状態を作り出すには７３気圧以上という高圧環境を設けなければならず、それを実現し、しかも維持する装置が不可欠である。そして、この要求を満足する装置を設けるために多大なコストが必要となってくる。

【０００７】

この発明は上記課題に鑑みなされたものであり、超臨界状態を実現するために必要な圧力よりも低い圧力環境下で、基板に設けられたパターンを損傷させることなく基板に付着した液体を取り除くことができる基板処理装置および基板処理方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

この発明にかかる基板処理方法は、上記目的を達成するため、液体が付着した基板を収容する処理室に昇華材を供給して基板上の液体を液状の昇華材に置換する置換工程と、処理室を昇華材の三重点よりも高い圧力に加圧しながら基板上の液状の昇華材を凝固させる凝固工程と、凝固した昇華材を昇華させて基板上から除去する除去工程とを備えることを特徴としている。

【０００９】

この発明にかかる基板処理装置は、上記目的を達成するため、液体が付着した基板を収容する処理室と、処理室に昇華材を供給して基板上の液体を液状の昇華材に置換する置換手段と、基板上の液状の昇華材を凝固させる凝固手段と、凝固した昇華材を昇華させて基板上から除去する除去手段と、凝固手段による処理室内での昇華材の凝固時に、処理室を昇華材の三重点よりも高い圧力に加圧する加圧手段とを備えることを特徴としている。

【００１０】

このように構成された発明（基板処理方法および基板処理装置）では、基板に付着した液体と置換された液状の昇華材が凝固された後に昇華されて基板から除去される。このため、毛管力が基板に対して作用するのを防止しながら基板乾燥が実行除去される。ただし、液状の昇華材を凝固させる際に相変化が液相－気相－固相という経路を辿ってしまうと、液相から気相に変化するときに毛管力が作用してしまう。そこで、本発明では、凝固時において処理室を昇華材の三重点よりも高い圧力に加圧し、気相を経由することなく液状の昇華材を凝固させ、毛管力が基板に作用するのを確実に防止している。

【００１１】
ここで、処理室を昇華材の三重点よりも高い圧力に加圧する具体的な手段の一つとして、昇華材の三重点以上の分圧を有する気体を処理室に供給するのが望ましい。そして、このように処理室を加圧しつつ、基板上の液状の昇華材を冷却することで液状の昇華材は気相を経由することなく凝固される。
【００１２】
また、冷却温度については、例えば昇華材の三重点以下の温度に設定してもよい。そして、凝固された昇華材を昇華させるために、例えば処理室を昇華材の三重点よりも低い圧力に減圧し、その圧力のまま処理室を昇温して昇華材を昇華させてもよい。このときの減圧値については例えば大気圧に設定してもよく、大気圧に戻すことで後工程を円滑に行うことが可能となる。
【００１３】
さらに、冷却温度については、昇華材の三重点以下で、かつ大気圧における昇華材の昇華点以上の温度に設定してもよい。この場合、処理室を大気圧に減圧することのみで昇華材を昇華させることができる。つまり、除去工程を圧力制御のみで行うことができ、温度制御が不要となる。
【発明の効果】
【００１４】
以上のように、本発明によれば、基板に付着した液体と置換された液状の昇華材を凝固した後に昇華させて基板から除去される。このため、毛管力が基板に対して作用するのを防止しながら基板から液体を除去することができる。また、基板上の液状の昇華材を処理室内で凝固させる際に、処理室を昇華材の三重点よりも高い圧力に加圧しているため、液状の昇華材が気相を経由して凝固されることはなく、毛管力が基板に作用するのを確実に防止することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１５】
【図１】本発明にかかる基板処理装置の第１実施形態を装備する基板処理システムのレイアウトを示す平面図である。
【図２】本発明にかかる基板処理装置の第１実施形態である基板乾燥装置の断面構造を示す図である。
【図３】図２に示す基板乾燥装置の電気的構成を示すブロック図である。
【図４】本発明の第１実施形態での乾燥処理チャンバ（処理室）内の温度および圧力の変化が表された二酸化炭素の相図である。
【図５】本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における置換工程を模式的に示す図である。
【図６】本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における凝固工程を模式的に示す図である。
【図７】本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における除去工程を模式的に示す図である。
【図８】本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における除去工程を模式的に示す図である。
【図９】本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における基板昇温工程を模式的に示す図である。
【図１０】本発明にかかる基板処理方法の第２実施形態における昇華材の相変化経路を示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００１６】
Ａ．第１実施形態
図１は本発明にかかる基板処理装置の第１実施形態を装備する基板処理システムのレイアウトを示す平面図である。また、図２は本発明にかかる基板処理装置の第１実施形態で

ある基板乾燥装置の断面構造を示す図である。さらに、図３は、図２に示す基板乾燥装置の電気的構成を示すブロック図である。この基板処理システム１は、半導体デバイスの材料として使用される半導体基板Ｗの現像処理過程において使用されるシステムであり、基板ステーション５、基板搬送装置２０、基板現像装置１０および基板乾燥装置３０を主に装備している。なお、以下において、基板処理システム１は、基板Ｗを枚葉式に処理する形態であるが、このような形態に限られるものではなく、バッチ式に処理が行われる形態であっても構わない。

【００１７】

基板ステーション５は、隔壁によって基板現像装置１０および基板乾燥装置３０と区画されている。この基板ステーション５では、複数個のカセット５１（本実施形態においては、カセット５１ａ，５１ｂ，５１ｃの３個）が載置可能となっている。各カセット５１は、既に露光処理が施された複数枚の基板Ｗを互いに積層した状態で収容している。そして、カセット５１内の基板Ｗが基板搬送装置２０によって取り出され、基板現像装置１０および基板乾燥装置３０に順次に搬送された後、最後にカセット５１に戻される。

【００１８】

基板搬送装置２０では、２本の伸縮アーム２１ａ、２１ｂの基端部が装置本体２２に対して縦軸回りに回転自在に取り付けられている。また、伸縮アーム２１ａ、２１ｂの先端部には、それぞれハンド２３ａ、２３ｂが縦軸回りに回動可能に支持されている。そして、図示を省略する駆動機構部が、装置本体２２に対して伸縮アーム２１ａ、２１ｂをそれぞれ独立して伸縮および旋回移動させ、またハンド２３ａ、２３ｂを伸縮アーム２１ａ、２１ｂに対して回転させる。このように、基板搬送装置２０は２つの基板搬送手段をそれぞれ独立して駆動させて２枚の基板Ｗを効率的に搬送可能となっている。

【００１９】

基板現像装置１０は、基板搬送装置２０によりカセット５１から取り出された基板Ｗ、つまり既に露光処理を受けている基板Ｗに対して現像処理、リンス処理および置換処理を順次に行う装置である。この基板現像装置１０の基本構成は従来より周知であり、次のように構成されている。すなわち、基板現像装置１０は、基板搬送装置２０によりローディングされる基板Ｗを保持しながら縦軸回りに回転するスピンチャックを有している。また、このスピンチャックの上方位置に第１吐出ノズルが設けられ、この第１吐出ノズルからアルカリ性水溶液の現像液などがスピンチャックに保持された基板Ｗに供給されて現像処理が行われる。なお、基板Ｗの上面に塗布されているフォトレジストの種類によっては、酢酸ブチルなどの有機現像液を使用する形態であっても構わない。

【００２０】

また、基板現像装置１０は、上記第１吐出ノズルの他に、リンス液およびＩＰＡ（イソプロピルアルコール：isopropyl alcohol）液をスピンチャックに保持された基板Ｗに向けて吐出する第２吐出ノズルを有している。本実施形態では、アルカリ性水溶液を現像液として用いて現像処理を行っていることから、純水やＤＩＷ（deionized water；脱イオン水）等をリンス液として用いている。ただし、次に説明するように基板乾燥装置３０は、二酸化炭素を本発明の「昇華材」として用いて昇華乾燥を行う装置であるため、ＤＩＷが付着した基板Ｗをそのまま基板乾燥装置３０に搬送して昇華乾燥させることはできないため、本実施形態では、基板現像装置１０における最終処理として、リンス液よりも凝固温度が低い物性を有するＩＰＡ液を供給してリンス液を基板Ｗから除去し、基板ＷをＩＰＡ液で濡らした状態に保っている。

【００２１】

基板乾燥装置３０は基板Ｗに付着するＩＰＡ液を除去して基板Ｗを乾燥させる装置である。基板乾燥装置３０は、主に、乾燥処理チャンバ３１、二酸化炭素供給機構３２、第１窒素ガス供給機構３３、液体窒素供給機構３４、第２窒素ガス供給機構４４および排出機構３５を備えている。

【００２２】

乾燥処理チャンバ（処理室）３１は、円筒状の上側部材３１３と、円盤形状の下側部材

３１４とで構成されている。これらのうち上側部材３１３は、円形状の上壁３１１と上壁３１１の周囲に設けられた側壁３１２とを一体化した構造体であり、下方向（－Ｚ）に開口した開口部を有している。一方、下側部材３１４は上側部材３１３の開口部の下方側に配置された下壁３１６を有しており、開口部を塞ぐことで乾燥処理チャンバ３１の内部空間を構成する。また、下壁３１６の上面、すなわち乾燥処理チャンバ３１の内部空間の底面を規定する面は傾斜している。このように構成された上側部材３１３と下側部材３１４とは、互いに接離して、上下方向Ｚに相対移動可能に構成されている。

【００２３】

そして、装置全体を制御する制御部５０（図３）からのチャンバ開指令に応じてチャンバ開閉機構３１７（図３）が作動して乾燥処理チャンバ３１を開成し、基板現像装置１０から乾燥処理チャンバ３１への未乾燥基板Ｗの搬入および乾燥処理チャンバ３１からの乾燥済基板Ｗの搬出が可能となる。一方、制御部５０からのチャンバ閉指令に応じてチャンバ開閉機構３１７が作動して乾燥処理チャンバ３１を閉成することで、上側部材３１３と下側部材３１４とがシール材３１５を介して互いに密着し、乾燥処理チャンバ３１を密閉する。こうして密閉された乾燥処理チャンバ３１の内部で昇華乾燥が実行される。

【００２４】

乾燥処理チャンバ３１の内部には、基板Ｗを載置する載置台３９が設けられている。基板Ｗは載置台３９の上面に載置されることによって、略水平状態に保持される。載置台３９の上面には図示しない吸着口が設けられており、吸着口が載置された基板Ｗの下面を吸着することによって、基板Ｗは載置台３９上に保持される。なお、基板Ｗの保持態様はこれに限定されるものではなく、例えばメカチャック方式により保持してもよい。

【００２５】

この載置台３９の下面中央には、支持軸３６が下方（－Ｚ）に向けて突設されている。この支持軸３６は、下側部材３１４に高圧シール回転導入機構３７を介して挿通されている。さらに、高圧シール回転導入機構３７の回転軸３７１は回転機構３７２に接続されている。このため、制御部５０からの回転指令に応じて回転機構３７２が作動すると、基板Ｗが載置台３９とともに支持軸３６回りに任意の回転数で回転させられる。

【００２６】

乾燥処理チャンバ３１には第１導入管４０が取り付けられている。より詳しくは、図２に示すように、第１導入管４０は上側部材３１３の上壁３１１に貫通して取り付けられており、その下方端部は乾燥処理チャンバ３１の内部空間に繋がっている。一方、第１導入管４０の上方端部はＴ字状に分かれており、それらの一方は二酸化炭素供給機構３２に接続されるとともに他方は第１窒素ガス供給機構３３に接続されている。これらのうち二酸化炭素供給機構３２は、二酸化炭素ガスを供給する二酸化炭素供給部３２１と、二酸化炭素供給部３２１を第１導入管４０の上方端部の一方と接続する配管３２２と、この配管３２２に介挿されたバルブ３２３とを有している。また、第１窒素ガス供給機構３３は、窒素ガスを供給する第１窒素ガス供給部３３１と、第１窒素ガス供給機構３３を第１導入管４０の上方端部の他方と接続する配管３３２と、この配管３３２に介挿されたバルブ３３３とを有している。このように本実施形態では、第１導入管４０が２つの共通導入管として機能する。つまり、第１導入管４０は、二酸化炭素供給機構３２から供給される二酸化炭素ガスを乾燥処理チャンバ３１に導入する導入経路として機能するとともに、第１窒素ガス供給機構３３から供給される常温窒素ガスを乾燥処理チャンバ３１に導入する導入経路としても機能する。

【００２７】

そして、制御部５０からのバルブ開閉指令に応じてバルブ３２３、３３３がそれぞれ「開成状態」および「閉成状態」になると、二酸化炭素供給部３２１からの二酸化炭素ガスが第１導入管４０を介して乾燥処理チャンバ３１に供給される。後述するように昇華乾燥を行う間、乾燥処理チャンバ３１は密閉状態とされているため、二酸化炭素ガスの導入を開始して間もなく乾燥処理チャンバ３１内は、導入された二酸化炭素ガスの蓄積によって二酸化炭素が凝縮する圧力以上の高圧となる。このため、乾燥処理チャンバ３１内にはご

く初期には二酸化炭素が気相で供給されるが、間もなく基板Ｗの上には液状の二酸化炭素が供給される状態となる。換言すれば、二酸化炭素の供給の初期段階は、気相の二酸化炭素による乾燥処理チャンバ３１内の圧力上昇段階であり、それ以後は、液体二酸化炭素を供給する段階となる。なお、この実施形態では、二酸化炭素供給部３２１から供給される二酸化炭素は、後述する原理によって基板ＷからＩＰＡ残存液を除去するための物質として用いられるが、本明細書では一般に、基板上の液体を除去するために使用するこのような物質を「昇華材」とも呼ぶ。

【００２８】

一方、制御部５０からのバルブ開閉指令に応じてバルブ３２３、３３３がそれぞれ「閉成状態」および「開成状態」になると、第１窒素ガス供給機構３３からの常温窒素ガスが第１導入管４０を介して乾燥処理チャンバ３１に供給される。なお、配管３３２にヒータを設けることで加温された高温窒素ガスが供給される構成としてもよい。また、常温窒素ガスと高温窒素ガスを選択的に供給するように構成してもよい。

【００２９】

液体窒素供給機構３４は、第２導入管３４１、液体窒素供給部３４２、配管３４５、バルブ３４３で構成されている。第２導入管３４１は、下側部材３１４の下壁３１６を貫通しており、その上端部は乾燥処理チャンバ３１内部まで延設されている。第２導入管３４１の乾燥処理チャンバ３１内部における一端は、載置台３９の下面に対面している。また、第２導入管３４１の他方端は配管３４５により液体窒素供給部３４２と接続され、さらに当該配管３４５にバルブ３４３が介挿されている。このため、制御部５０からのバルブ開指令に応じてバルブ３４３が開成すると、液体窒素が第２導入管３４１から乾燥処理チャンバ３１内に供給される。

【００３０】

さらに乾燥処理チャンバ３１を構成する下側部材３１４には、第３導入管４４１が第２導入管３４１と同様に、下側部材３１４を貫通するとともに、その上端部が乾燥処理チャンバ３１内部まで延設されている。この第３導入管４４１は、第３導入管４４１、第２窒素ガス供給部４４２、ヒータ４４４、バルブ４４３および配管４４５とともに第２窒素ガス供給機構４４を構成している。すなわち、第３導入管４４１の乾燥処理チャンバ３１内部における一端は、載置台３９の下面に対面している。また、第３導入管４４１の他方端は配管４４５により第２窒素ガス供給部４４２に接続されている。さらに当該配管４４５に対して第２窒素ガス供給部４４２側からヒータ４４４、バルブ４４３が介挿されている。このように構成された第２窒素ガス供給機構４４では、第２窒素ガス供給部４４２から供給される窒素ガスがヒータ４４４によって昇温される。そして、制御部５０からのバルブ開指令に応じてバルブ４４３が開成するのに伴って、ヒータ４４４で昇温された高温窒素ガスが乾燥処理チャンバ３１内に供給される。なお、第２窒素ガス供給部４４２と、第１窒素ガス供給部３３１とは１つにまとめることも可能である。

【００３１】

乾燥処理チャンバ３１の内部上方には、流体分散機構３８が設けられている。流体分散機構３８は、乾燥処理チャンバ３１の内部に嵌め込まれた円板状の閉塞板３８１に対し、上下に貫通する流通孔３８２を複数個設けたものである。これにより、第１導入管４０を介して乾燥処理チャンバ３１に供給される二酸化炭素や窒素ガスを整流し、基板Ｗの上面に対して均一な流体供給が可能となっている。

【００３２】

また、乾燥処理チャンバ３１を構成する下側部材３１４に対して排出機構３５が接続されている。この排出機構３５は、複数の排出管３５１、配管３５４、バルブ３５３で構成されている。本実施形態では、図２に示すように、下側部材３１４の上面には複数の傾斜面が形成されており、これらの傾斜面で形成される谷部、つまり上面のうち最も鉛直方向Ｚにおいて最も低い位置に対し、各排出管３５１の上端部が連通されている。このため、基板Ｗから流れ落ちた液体は、下側部材３１４の傾斜面に沿って谷部に集められ、排出管３５１を介して乾燥処理チャンバ３１外に排出される。また、乾燥処理チャンバ３１内の

気体についても、排出管３５１を介して乾燥処理チャンバ３１外に排出可能となっている。

【００３３】

乾燥処理チャンバ３１から排出管３５１を通って排出された液体および気体は、バルブ３５３を通過することで減圧された後、分離槽３５５に送られ、分離槽３５５で液体と気体とに分離される。そして、分離された気体と液体とは、それぞれ再利用又は、再処理が行われるように所定の機器へと送られる。

【００３４】

乾燥処理チャンバ３１内には、温度センサ６１（図３）および圧力センサ６２（図３）が設けられており、それらのセンサ６１、６２によって乾燥処理チャンバ３１内の温度および圧力をそれぞれ測定可能となっている。これらのセンサ６１、６２で計測された温度データおよび圧力データは制御部５０に入力される。そして、制御部５０はこれらの計測結果に応じてバルブ３２３、３３３、３４３、４４３、３５３の開閉や開度を調節し、乾燥処理チャンバ３１内の温度および圧力を調節可能となっている。なお、制御部５０のハードウェアとしての構成は、一般的なコンピュータと同様の構成であり、メモリ（図示省略）に予め記憶されたプログラムにしたがって基板乾燥装置３０の装置各部を制御することで以下の一連の動作を実行して基板Ｗを昇華乾燥させる。

【００３５】

次に、基板処理システム１の概要動作について説明した後、本発明の特徴部分である基板乾燥装置３０による昇華乾燥方法について図４ないし図９を参照しつつ説明する。

【００３６】

基板処理システム１では、基板ステーション５において載置されたカセット５１から未処理の基板Ｗが１枚、基板搬送装置２０によって取り出され、基板現像装置１０へと搬送される。そして、基板現像装置１０では、現像液であるアルカリ性水溶液による現像処理が行われる。また、現像処理後の基板Ｗに対し、リンス液であるＤＩＷによるリンス処理が行われる。さらに、ＤＩＷが残存しているリンス処理直後の基板Ｗに対し、置換液であるＩＰＡ液が供給され、基板Ｗに付着していたＤＩＷを基板Ｗ上からすすぎ流し、ＩＰＡ液に完全に置換する。

【００３７】

基板現像装置１０における一連の処理（現像ーリンスーＩＰＡ置換）が完了すると、基板搬送装置２０が基板現像装置１０から現像処理済みの基板Ｗを取り出し、基板乾燥装置３０に搬送する。このとき、基板Ｗは、基板Ｗ表面が置換液であるＩＰＡ液で完全に覆われた状態で搬送される。この搬送時点では、基板乾燥装置３０の乾燥処理チャンバ３１はチャンバ開閉機構３１７により開成されており、基板搬送装置２０が基板Ｗを基板乾燥装置３０の載置台３９上に載置する。

【００３８】

そして、基板乾燥装置３０は次に詳述するようにメモリ内のプログラムにしたがって一連の処理（置換工程－凝固工程－除去工程－基板昇温工程）を実行して基板ＷからＩＰＡ液を除去して基板Ｗを乾燥させる。最後に、乾燥された基板Ｗを基板搬送装置２０が基板乾燥装置３０から取り出し、カセット５１に戻す。

【００３９】

図４は本発明の第１実施形態での乾燥処理チャンバ（処理室）内の温度および圧力の変化が表された二酸化炭素の相図である。また、図５は本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における置換工程を模式的に示す図であり、図６は本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における凝固工程を模式的に示す図であり、図７および図８は本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における除去工程を模式的に示す図であり、図９は本発明の第１実施形態にかかる基板処理方法における基板昇温工程を模式的に示す図である。なお、図５ないし図９では、実施の流れについての理解を容易にするため、基板乾燥装置３０は概略構成で示されているが、実際は図２に示された基板乾燥装置３０が用いられることによって処理が行われる。また、図４の縦軸は対数スケールである。

【００４０】
基板搬送装置２０により基板Ｗが基板乾燥装置３０の載置台３９上に載置されると、制御部５０がメモリ内のプログラムにしたがって基板乾燥装置３０の装置各部を以下のように制御して一連の処理を実行する。乾燥処理チャンバ３１への基板Ｗのローディング完了後、チャンバ開閉機構３１７により上側部材３１３と下側部材３１４とが嵌め込まれる。なお、この段階では、バルブ３２３、３３３、３４３、４４３、３５３はすべて閉成されており、上記嵌込動作の完了によって乾燥処理チャンバ３１内は密閉状態となる。なお、この段階では、乾燥処理チャンバ３１の内部雰囲気は常温常圧である。
【００４１】
乾燥処理チャンバ３１内が密閉状態になると、バルブ３２３が開成される。このため、二酸化炭素供給部３２１から供給される二酸化炭素ガスが第１導入管４０を介して乾燥処理チャンバ３１内に供給される。また、この二酸化炭素ガスの供給に対応してバルブ３５３が開成される。これによって、乾燥処理チャンバ３１内の空気がバルブ３５３から排出されて、乾燥処理チャンバ３１内は、二酸化炭素ガスに置換される。
【００４２】
そして、所定時間が経過すると、バルブ３５３は閉成されて乾燥処理チャンバ３１内は密閉状態に戻される。一方、バルブ３２３は開成されたままであるため、乾燥処理チャンバ３１への二酸化炭素ガスの供給は継続される。このため、乾燥処理チャンバ３１内の圧力は徐々に上昇し、やがて乾燥処理チャンバ３１の内部は、二酸化炭素の三重点である温度－５６．６［℃］、圧力５．１気圧（０．５１７［ＭＰａ］）よりも高温高圧の状態になる。そして、所定の圧力を超えた段階で二酸化炭素ガスは、乾燥処理チャンバ３１内において液化する。このときの所定の圧力は、乾燥処理チャンバ３１内の温度における、液相と気相とが共存する圧力と温度との関係を表した蒸気圧曲線に基づいて決定される圧力である。
【００４３】
このように、二酸化炭素供給部３２１から乾燥処理チャンバ３１内に供給される二酸化炭素は、供給開始の時点では気体で供給されるが、その後、乾燥処理チャンバ３１内の圧力が５．１気圧を超えて所定の凝縮圧力に到達した時点で液体の状態となり、これ以降は二酸化炭素は液体の状態で基板Ｗに供給される。したがって、初期段階でいったん気体状態を経由する部分を除き、実質的には、図５に示すように、液体二酸化炭素ＬＣが乾燥処理チャンバ３１に与えられる。
【００４４】
このような、二酸化炭素が液体として存在する領域は、図４に示すように、
1）三重点の温度－５６．６［℃］、圧力５．１気圧よりも高温高圧であり、
2）温度３１．１［℃］未満で圧力７２．８気圧（７．３８［ＭＰａ］）未満である
という範囲であり、これは超臨界領域には入っておらず、非超臨界状態に維持されている。そして、この非超臨界状態のままバルブ３５３が開成されるとともに、回転機構３７２が載置台３９を回転駆動する。これによって、基板Ｗ表面に存在していたＩＰＡ液（図５では不図示）および液体二酸化炭素ＬＣは、基板Ｗの回転の遠心力によって、基板Ｗの外周に向かって流れる。そして、ＩＰＡ液および液体二酸化炭素ＬＣは乾燥処理チャンバ３１内の底面（下壁３１６の上面）に流れ落ちて、排出管３５１を介して乾燥処理チャンバ３１外に排出される。このように、本実施形態では、基板Ｗを回転させることによって、効率的にＩＰＡ液から液体二酸化炭素ＬＣへの置換が行われる。
【００４５】
また、第１導入管４０から乾燥処理チャンバ３１内に供給される液体二酸化炭素ＬＣは、図５への図示は省略されているが流体分散機構３８によって、基板Ｗの表面に対して均等に供給される。液体二酸化炭素ＬＣの表面張力はＩＰＡ液の表面張力よりも小さいため、液体二酸化炭素ＬＣは、基板Ｗ表面に形成されたパターンの隙間に容易に入り込む。このような液体二酸化炭素ＬＣの供給は、基板Ｗの表面が完全に液体二酸化炭素ＬＣで置換されるように、所定の時間が経過するまで行われる。こうして、図４中の（Ａ）状態で、

基板Ｗに付着していたＩＰＡ液が液体二酸化炭素ＬＣに置換される（置換工程）。

【００４６】

この置換工程に続いて、バルブ３２３は閉成されて乾燥処理チャンバ３１内への液体二酸化炭素ＬＣの供給は停止される。また、バルブ３５３が閉成されて乾燥処理チャンバ３１内は密閉状態に戻り、非超臨界状態は維持される。それに続いて、バルブ３４３が開成されて液体窒素ＬＮが乾燥処理チャンバ３１内に供給され、載置台３９の下面に直接吹き付けられる。このため、載置台３９の温度は、急速に低下し、載置台３９上に保持された基板Ｗが冷却される。すなわち、載置台３９はクールプレートのように基板Ｗに接する面全体で基板Ｗを冷却することとなる。このとき、バルブ３３３が開成されて昇華材である二酸化炭素の三重点の圧力以上の分圧を有する常温窒素ガスＧＮｎが第１導入管４０を介して乾燥処理チャンバ３１内に供給される。これによって液体窒素ＬＮによる基板Ｗの冷却中も、乾燥処理チャンバ３１内の圧力は三重点の圧力以上に保たれる。また、この実施形態では、単に窒素ガスＧＮｎの供給により圧力を三重点以上とするのみならず、バルブ３５３が開度を調整されつつ開成されて乾燥処理チャンバ３１内の圧力を三重点以上の一定値に維持される。

【００４７】

こうして、圧力が５．１気圧以上で一定に保持されるとともに、温度が低下することによって、基板Ｗ表面の液体二酸化炭素ＬＣは凝固する（図６：凝固工程）。具体的に、図４において、温度および圧力は、状態（Ａ）と状態（Ｂ）とを繋ぐ実線に沿って変化し、乾燥処理チャンバ３１内の温度が所定の温度よりも低下した段階で、液体二酸化炭素ＬＣは固体二酸化炭素ＳＣへと相転移する。このときの所定の温度は、乾燥処理チャンバ３１内の圧力における、液相と固相とが共存する圧力と温度との関係を表した融解曲線に基づいて決定される温度である。このように、本実施形態では、液体二酸化炭素ＬＣを凝固させるために、乾燥処理チャンバ３１内に直接、冷媒である液体窒素を供給している。このため、基板Ｗが接している載置台３９の面を介して除熱されることとなり、効率的に基板Ｗを冷却し、液体二酸化炭素ＬＣを凝固させて固体二酸化炭素ＳＣを得ることができる。

【００４８】

このように、本実施形態では、昇華材として二酸化炭素を用いており、リンス液（ＤＩＷ）の凝固点よりもはるかに低い温度で二酸化炭素を凝固させている。したがって、基板現像装置１０において、最終的にリンス液をＩＰＡ液に置換しておくことに大きな技術的意義がある。というのも、リンス液が表面に残存したままの基板Ｗに対して昇華乾燥させるとすれば、その残存したリンス液（ＤＩＷ）が、二酸化炭素の凝固よりも先に凝固してしまい、昇華乾燥の技術的意義が失われる。これに対し、例えばＩＰＡ液のように置換液の凝固温度が、二酸化炭素の凝固温度である－５６．６［℃］以下であれば、二酸化炭素の凝固よりも先に置換液が凝固することを防止できる。

【００４９】

このように、基板Ｗの表面が固体二酸化炭素ＳＣで覆われた状態になってから、バルブ３３３、３４３が閉成されるとともに、バルブ３５３が完全に開成される。これによって、乾燥処理チャンバ３１内の圧力は大気圧である１気圧まで降下する（図７）。このとき、乾燥処理チャンバ３１内は、断熱膨張によってさらに温度が低下する（図４における状態（Ｂ）と状態（Ｃ）とを繋ぐ実線に沿って変化）。

【００５０】

そして、乾燥処理チャンバ３１内の圧力が大気圧になった段階で、バルブ３３３が再度開成されて、図８に示すように、第１導入管４０から常温の窒素ガスＧＮｎが乾燥処理チャンバ３１内に導入される。乾燥処理チャンバ３１内は、常温窒素ガスＧＮｎの温度よりも低温であり、かつバルブ３５３は開成された状態であるため、常温窒素ガスＧＮｎが供給されることによって、乾燥処理チャンバ３１内の圧力は大気圧を保持した状態で、乾燥処理チャンバ３１内の雰囲気温度が上昇する。そして、乾燥処理チャンバ３１内の温度が、－７８．５［℃］以上になった段階で、固体二酸化炭素ＳＣは昇華して、二酸化炭素ガスＧＣへと相転移する（図４において、状態（Ｃ）と状態（Ｄ）とを繋ぐ実線に沿って温

度変化）。こうして、基板Ｗの表面から固体二酸化炭素ＳＣが除去される（除去工程）。なお、昇華が始まる温度は、乾燥処理チャンバ３１内の圧力における、固相と気相とが共存する圧力と温度との関係を表した昇華曲線に基づいて決定される温度である。なお、二酸化炭素ガスＧＣは、基板Ｗの表面から大気中に拡散するため、基板Ｗの表面は液体が付着していない状態となる。

【００５１】

このように、基板Ｗのパターン間に浸透した液体二酸化炭素ＬＣは、冷却によって固体状態となり、それから気体状態へと相転移する。従って、二酸化炭素は、気体状態となる前に液体状態を経ることがないため、液体特有の毛管力が生じることはなく、基板Ｗ上に形成されたパターンの凸部の倒壊を防ぐことができる。また、同様に、気体状態の前に液体状態を経ることのない超臨界流体を利用した乾燥技術と比較して、低圧雰囲気（環境）下で処理を行うことができる。このため、高圧環境が必要な超臨界状態を実現するための設備と比較して装置コストを抑えることができる。また、高圧環境になるまで待機する必要がないため、処理時間は短くできる。

【００５２】

上記のようにして一連の処理（置換工程－凝固工程－除去工程）を行うと、基板Ｗの温度が低くなる傾向にある。この場合、基板Ｗと乾燥処理チャンバ３１の外部における雰囲気との間に温度差があるため、後工程のために基板Ｗが乾燥処理チャンバ３１外に搬出されると、結露が基板Ｗの表面に生じるおそれがある。そこで、本実施形態では、図９に示すように、第１導入管４０から常温窒素ガスＧＮｎを供給するのと並行し、バルブ４４３を開成して、ヒータ４４４によって温められた高温窒素ガスＧＮｈを第３導入管４４１から直接載置台３９下面に吹き付ける。これにより高温窒素ガスＧＮｈの熱が、載置台３９を介して基板Ｗに伝わるため、基板Ｗは昇温されることとなり、基板Ｗ表面における結露を防止できる（基板昇温工程）。なお、この基板昇温工程は基板乾燥処理における必須工程でなく、必要に応じて適宜採用すればよい。

【００５３】

以上のように、第１実施形態では、基板Ｗの表面に付着したＩＰＡ液を液体二酸化炭素ＬＣに置換した後、当該液体二酸化炭素ＬＣを固体二酸化炭素ＳＣへ相転移させ、さらに固体二酸化炭素ＳＣを二酸化炭素ガスＧＣへ昇華させている。このため、パターン間に毛管力が作用することはなく、基板表面のパターンの倒壊を防止しながら基板Ｗを乾燥させることができる。

【００５４】

また、同様の効果を奏することができる超臨界流体を用いる乾燥技術と比較して、低圧環境下で実施可能であるため、高圧環境を実現するための設備は不要であり、装置コストを抑えることができる。また、超臨界状態に至る程の高圧状態になるまで待機する必要がないので、処理時間をより短くすることができる。

【００５５】

また、図６に示すように、凝固工程中において、二酸化炭素の三重点の圧力以上の分圧を有する常温窒素ガスＧＮｎを乾燥処理チャンバ３１内に供給して加圧しているため、次の作用効果も得られる。すなわち、凝固工程の開始時点で乾燥処理チャンバ３１の圧力は三重点の圧力以上となっており、液体窒素ＬＮの供給による冷却と並行してバルブ３５３の開度を調整することで乾燥処理チャンバ３１内の圧力を三重点以上とすることは理論上可能である。しかしながら、実際には相変化を安定してコントロールすることは難しいのが実情である。これに対し、第１実施形態では、上記したように凝固工程中での窒素ガス供給による加圧によって、基板Ｗ上の液体二酸化炭素ＬＣを凝固させる際の相変化を安定化させることができ、昇華乾燥の信頼性を高めることができる。

【００５６】

さらに、窒素ガス供給を行わずに凝固工程を行う場合には、図４中の状態（Ａ）から状態（Ｂ）への移行を三重点から比較的離れて行わせることも考えられる。この場合、状態（Ａ）を超臨界状態側に近づけることになるため、上記した技術的優位性（装置コストお

よび処理時間の低減効果）が減ぜられてしまう。これに対し、第１実施形態は上記したように相変化を安定してコントロールすることができるため、図４中の状態（Ａ）から状態（Ｂ）への移行を三重点から比較的近いところで行うことができ、窒素ガス供給を行わずに凝固工程を行う場合に比べて装置コストや処理時間の面で優位性を持っている。

【００５７】

このように第１実施形態では、乾燥処理チャンバ３１が本発明の「処理室」に相当する。また、二酸化炭素供給機構３２が本発明の「置換手段」に相当する。また、液体窒素供給機構３４が本発明の「凝固手段」に相当する。また、排出機構３５が本発明の「除去手段」として機能している。また、第１窒素ガス供給機構３３が本発明の「加圧手段」として機能している。

【００５８】

Ｂ．第２実施形態

図１０は本発明にかかる基板処理方法の第２実施形態における昇華材の相変化経路を示す図である。この第２実施形態は第１実施形態と同様に図２に示す基板乾燥装置３０によりＩＰＡ液で濡れた基板Ｗを昇華乾燥させるものであり、第１実施形態と大きく異なる点は、凝固工程後の温度と、除去工程の内容とである。なお、その他の構成は基本的に第１実施形態と同様である。以下、図１０を参照しつつ、第２実施形態について説明する。

【００５９】

この第２実施形態においても、第１実施形態と同様に、置換工程が実行され、基板Ｗの表面上ではＩＰＡ液から液体二酸化炭素ＬＣへの置換が行われる。それに続いて、二酸化炭素の三重点の圧力以上の分圧を有する常温窒素ガスＧＮｎを第１導入管４０を介して乾燥処理チャンバ３１内に供給しながら載置台３９への液体窒素ＬＮの供給により基板Ｗを冷却する。より具体的には、圧力を５．１気圧以上で一定に保持しながら温度を、二酸化炭素の大気圧での昇華点（－７８．５［℃］）より高く、かつ三重点の温度（－５６．６［℃］）以下に冷却する。つまり、図１０において、温度および圧力は、状態（Ａ）と状態（Ｂ′）とを繋ぐ実線に沿って変化し、乾燥処理チャンバ３１内の温度が所定の温度よりも低下した段階で、液体二酸化炭素ＬＣは固体二酸化炭素ＳＣへと相転移する。

【００６０】

こうして液体二酸化炭素ＬＣの凝固が完了すると、窒素ガスＧＮの供給を制御するバルブ３３３を閉成して常温窒素ガスの供給を停止する。また、バルブ３４３を閉成して液体窒素ＬＮの供給を停止する。これにより、乾燥処理チャンバ３１内の温度が上記昇華点を超えて低下するのを防止し、三重点の温度（－５６．６［℃］）より低く、かつ昇華点（－７８．５［℃］）よりも高い温度となる。その後で、排出機構３５のバルブ３５３が完全に開成される。これによって、乾燥処理チャンバ３１内の圧力は大気圧である１気圧まで降下する。このとき、乾燥処理チャンバ３１内では、断熱膨張によって温度が若干低下するものの、二酸化炭素の大気圧での昇華点（－７８．５［℃］）まで低下することなく、圧力が固相と気相とが共存する圧力と温度との関係を表した昇華曲線ＣＶよりも下回った段階で、固体二酸化炭素ＳＣは昇華して、二酸化炭素ガスＧＣへと相転移する（図１０に示すように、状態（Ｂ′）と状態（Ｃ′）とを繋ぐ実線が昇華曲線ＣＶを横切った時点より昇華が開始される）。こうして、基板Ｗの表面から固体二酸化炭素ＳＣが除去される（除去工程）。

【００６１】

なお、除去工程の完了に続いて、結露防止のため、第１実施形態と同様に、バルブ３３３を開成して第１導入管４０から常温窒素ガスＧＮｎを乾燥処理チャンバ３１に供給するとともに、バルブ４４３を開成してヒータ４４４によって温められた高温窒素ガスＧＮｈを第３導入管４４１から直接載置台３９下面に吹き付ける。

【００６２】

以上のように、第２実施形態によれば、第１実施形態と同様に作用効果が得られるのみならず、状態（Ｂ）から状態（Ｂ′）に変更することで凝固工程に要するコストの低減および時間の短縮が可能となっている。また、除去工程については処理内容を簡素化するこ

とができ、除去工程に要するコストの低減および時間の短縮も可能となっている。

【００６３】

Ｃ．その他

なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない限りにおいて上述したものに対して種々の変更を加えることが可能である。例えば、上記実施形態では、現像処理された基板を昇華乾燥させる基板処理技術に本発明を適用しているが、適用範囲はこれに限定されるものではない。すなわち、湿式処理が行われた基板Ｗを乾燥させる基板処理技術全般に対して本発明を適用することが可能である。

【００６４】

また、上記実施形態では、基板Ｗ上の液体二酸化炭素ＬＣを凝固させる「凝固手段」としては、冷媒が気体であって、載置台３９を介することなく、直接基板Ｗの表面に当該冷媒気体を吹き付ける形態であっても構わない。また、液体であるか気体であるかを問わず、供給する冷媒の温度は、乾燥処理チャンバ３１内の圧力での二酸化炭素の凝固温度未満の温度であればよい。

【００６５】

また、上記第１実施形態では、図４の状態（Ｃ）は１気圧のライン上にあるが、三重点よりも低い圧力でかつ固体相領域にあれば１気圧でなくてもかまわない。もっとも、状態（Ｃ）は１気圧のライン上にある方が、圧力制御が容易となるために好ましい。

【００６６】

また、上記実施形態では、昇華材として二酸化炭素が用いられているが、三重点（すなわち固相、液相そして気相が共存する状態の温度および圧力）が１気圧以上の物質であれば、他の物質が昇華材として用いられても構わない。また、乾燥処理チャンバ３１に供給する窒素ガスの代わりに、他の不活性ガスを用いることも可能である。

【００６７】

さらに、上記実施形態では、第２窒素ガス供給機構４４が設けられていたが、このような形態には限られない。第２窒素ガス供給機構４４は必ずしも設けられていなくても構わない。第１窒素ガス供給機構３３にヒータを設けて加温窒素の供給と常温窒素の供給とを切り替える兼用の構成とすれば、その役割を持たせることも可能である。

【産業上の利用可能性】

【００６８】

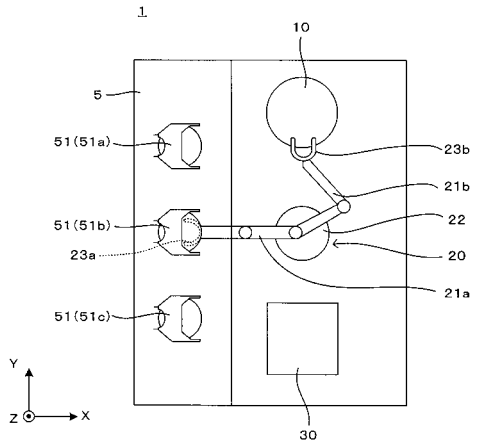
この発明は、半導体基板、フラットパネルディスプレイ用ガラス基板、光ディスク用基板、太陽電池用パネルなどの各種基板に付着した液体を基板から取り除いて乾燥させる基板処理技術全般に適用することができる。

【符号の説明】

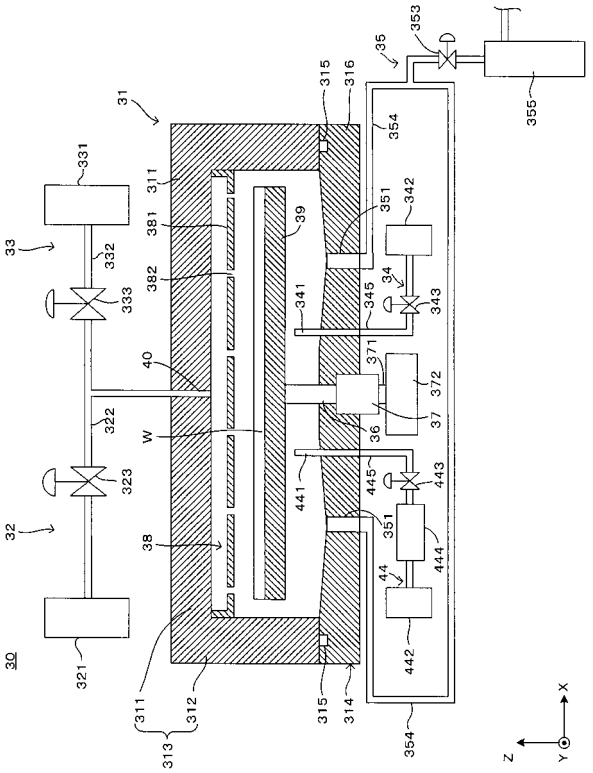
【００６９】

３０…基板乾燥装置（基板処理装置）
３１…乾燥処理チャンバ（処理室）
３２…二酸化炭素供給機構（置換手段）
３３…第１窒素ガス供給機構（加圧手段）
３４…液体窒素供給機構（凝固手段）
３５…排出機構（除去手段）
ＧＮｎ…窒素ガス
ＬＣ…液体二酸化炭素（液状の昇華材）
Ｗ…基板

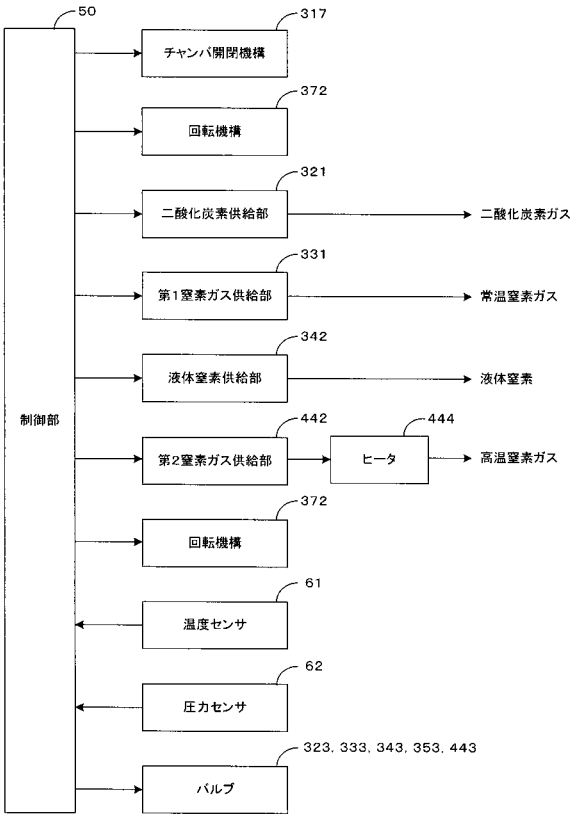
【図１】


1
10
5
51(51a)
23b
21b
51(51b)
22
23a
20
21a
51(51c)
30
Y
Z
X

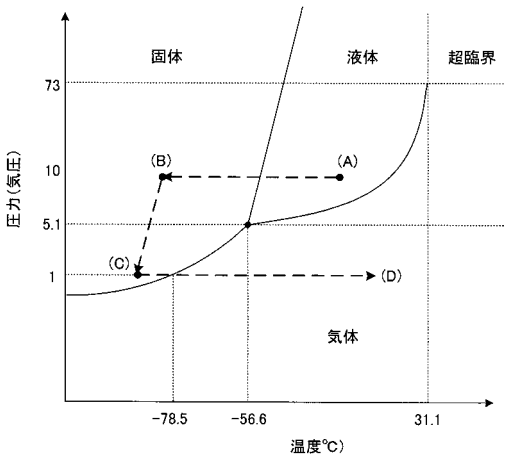
【図２】


353
35
315
316
31
354
355
331
311
342
351
381
39
33
332
382
34
333
341
345
343
40
371
372
322
W
36
37
445
443
323
441
32
351
38
444
44
30
442
321
311
312
315
314
354
313
X
Z
Y

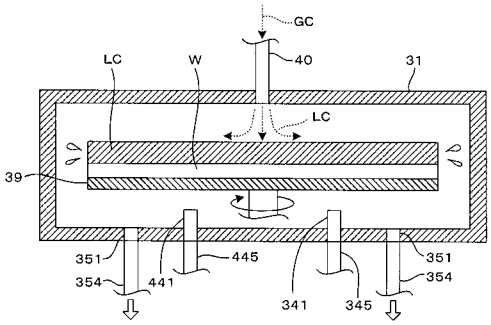
【図３】


50
317
チャンバ開閉機構
372
回転機構
321
二酸化炭素供給部
二酸化炭素ガス
331
第1窒素ガス供給部
常温窒素ガス
342
液体窒素供給部
液体窒素
制御部
442
444
第2窒素ガス供給部
ヒータ
高温窒素ガス
372
回転機構
61
温度センサ
62
圧力センサ
323, 333, 343, 353, 443
バルブ

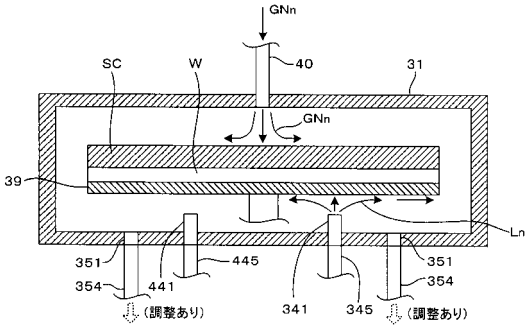
【図４】


固体
液体
超臨界
73
10
5.1
1
(B)
(A)
(C)
(D)
気体
圧力(気圧)
-78.5
-56.6
31.1
温度℃)

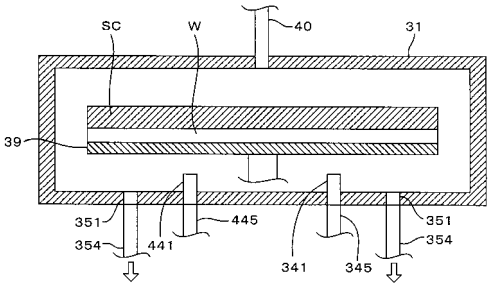
【図５】



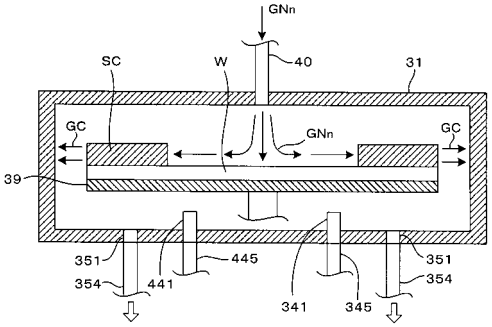
【図６】



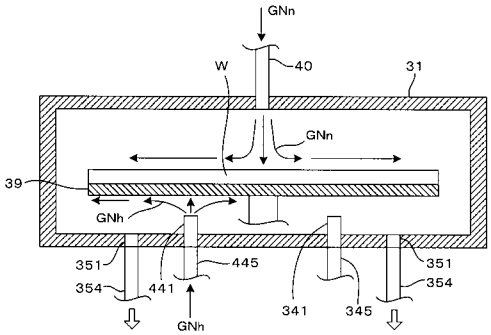
【図７】



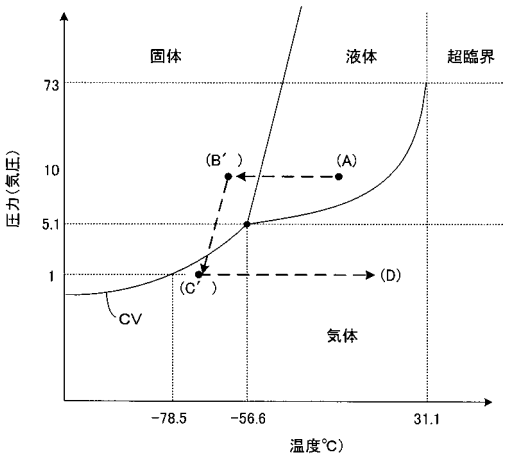
【図８】



【図９】



【図１０】



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5F157 AA09 AB02 AC03 CB14 CB27 CE65 CE73 CF34 DA21