

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5647845号  
(P5647845)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月14日(2014.11.14)

(51) Int.Cl.

H01L 21/304 (2006.01)

F 1

H01L 21/304 651J  
H01L 21/304 651B

請求項の数 8 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2010-218669 (P2010-218669)  
 (22) 出願日 平成22年9月29日 (2010.9.29)  
 (65) 公開番号 特開2012-74564 (P2012-74564A)  
 (43) 公開日 平成24年4月12日 (2012.4.12)  
 審査請求日 平成25年5月21日 (2013.5.21)

(73) 特許権者 000207551  
 株式会社 S C R E E N ホールディングス  
 京都市上京区堀川通寺之内上る四丁目天神  
 北町1番地の1  
 (74) 代理人 100088672  
 弁理士 吉竹 英俊  
 (74) 代理人 100088845  
 弁理士 有田 貴弘  
 (72) 発明者 宮 勝彦  
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板乾燥装置及び基板乾燥方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

液体が付着した基板から前記液体を取り除く基板乾燥装置であって、  
 前記基板が収容される処理室と、  
 液相の二酸化炭素を、前記処理室内に収容された前記基板に供給して、前記基板上の前記液体と置換する二酸化炭素供給手段と、  
 前記基板上の前記二酸化炭素を凝固させる凝固手段と、  
 前記処理室の温度および圧力のうち少なくとも一方を変化させることにより、凝固した前記二酸化炭素を昇華させて前記基板上から除去する除去手段と、  
 を備える基板乾燥装置。

## 【請求項 2】

請求項1に記載の基板乾燥装置であって、  
 前記処理室の内部における圧力及び温度が、前記二酸化炭素の三重点における圧力及び温度より高い状態で、前記二酸化炭素供給手段から前記基板に向けて、液化した前記二酸化炭素が供給されることを特徴とする基板乾燥装置。

## 【請求項 3】

請求項2に記載の基板乾燥装置であって、  
 前記二酸化炭素供給手段が前記液相の二酸化炭素を前記基板に供給するにあたって、初期段階では密閉状態の前記処理室に前記二酸化炭素の気体を供給することによって、前記処理室の内部における圧力及び温度が前記二酸化炭素の三重点における圧力及び温度より

も高い状態になり、それによって前記処理室に供給され続ける前記二酸化炭素が液相状態で前記基板に付着することを特徴とする基板乾燥装置。

【請求項 4】

請求項 1ないし 3のいずれかに記載の基板乾燥装置であって、

前記凝固手段は、前記基板上の前記二酸化炭素を冷却する手段であることを特徴とする基板乾燥装置。

【請求項 5】

請求項 1ないし 4のいずれかに記載の基板乾燥装置であって、

前記凝固手段は、前記処理室の内部を大気開放する手段であることを特徴とする基板乾燥装置。

10

【請求項 6】

請求項 1ないし 5のいずれかに記載の基板乾燥装置であって、

前記除去手段は、前記処理室の内部における温度を上昇させる手段であることを特徴とする基板乾燥装置。

【請求項 7】

請求項 1ないし 6のいずれかに記載の基板乾燥装置であって、

前記二酸化炭素の昇華が行われた後における前記基板の温度を上昇させる温度調節手段、  
をさらに備える基板乾燥装置。

【請求項 8】

液体が付着した基板から前記液体を取り除く基板乾燥方法であって、

液体が付着した基板の雰囲気を、二酸化炭素の三重点における温度及び圧力よりも高い雰囲気とする雰囲気調節工程と、

液相の二酸化炭素を、前記基板に供給して、前記基板上の前記液体と置換する二酸化炭素供給工程と、

前記基板上の前記二酸化炭素を凝固させる凝固工程と、

前記処理室内の温度および圧力のうち少なくとも一方を変化させることにより、凝固した前記二酸化炭素を昇華させて前記基板上から除去する除去工程と、  
を備える基板乾燥方法。

20

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、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乾燥装置及び基板乾燥方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、半導体デバイスの製造工程では、液体を使用する様々な湿式処理が基板に対して行われ、湿式処理が行われた基板に対して乾燥処理が行われる。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ソフ（露光液）による洗浄が行われる。リソフはイソプロピルアルコール（IPA）などの置換液によって置換され、その置換液を除去することにより基板を乾燥させる。

40

【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、置換液の乾燥処理時において、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】

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、超臨界流体を利用した基板

50

の乾燥技術が知られている。超臨界流体は、低粘性、高拡散性でかつ表面張力がないため、基板に供給されてもパターンの倒壊を生じさせる恐れがない。特許文献1には、超臨界状態の二酸化炭素が、基板表面に形成されたパターンに供給された後で、気化することにより、基板の表面を乾燥させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-072118号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【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、超臨界状態にするためには73気圧以上という高圧環境が設定されなければならない。従って、超臨界状態を実現できる環境を設けるためには、高圧状態を実現するとともに維持できる装置が必要であり、そのような装置を設けるために装置コストがかかることとなる。そして、このような問題は、置換液の除去による基板乾燥だけでなく、基板上に残存する液体を除去する処理の一般において考慮すべき課題となる。

【0007】

本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乾燥装置及び基板乾燥方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するため、第1の発明は、液体が付着した基板から前記液体を取り除く基板乾燥装置であって、前記基板が収容される処理室と、液相の二酸化炭素を、前記処理室内に収容された前記基板に供給して、前記基板上の前記液体と置換する二酸化炭素供給手段と、前記基板上の前記二酸化炭素を凝固させる凝固手段と、前記処理室の温度および圧力のうち少なくとも一方を変化させることにより、凝固した前記二酸化炭素を昇華させて前記基板上から除去する除去手段と、を備える。

30

【0011】

第2の発明は、第1の発明に係る基板乾燥装置であって、前記処理室の内部における圧力及び温度が、前記二酸化炭素の三重点における圧力及び温度より高い状態で、前記二酸化炭素供給手段から前記基板に向けて、液化した前記二酸化炭素が供給されることを特徴とする。

【0012】

第3の発明は、第2の発明に係る基板乾燥装置であって、前記二酸化炭素供給手段が前記液相の二酸化炭素を前記基板に供給するにあたって、初期段階では密閉状態の前記処理室に前記二酸化炭素の気体を供給することによって、前記処理室の内部における圧力及び温度が前記二酸化炭素の三重点における圧力及び温度よりも高い状態になり、それによって前記処理室に供給され続ける前記二酸化炭素が液相状態で前記基板に付着することを特徴とする。

40

【0013】

第4の発明は、第1ないし第3の発明のいずれかに係る基板乾燥装置であって、前記凝固手段は、前記基板上の前記二酸化炭素を冷却する手段であることを特徴とする。

【0014】

第5の発明は、第1ないし第4の発明のいずれかに係る基板乾燥装置であって、前記凝固手段は、前記処理室の内部を大気開放する手段であることを特徴とする。

【0015】

第6の発明は、第1ないし第5の発明のいずれかに係る基板乾燥装置であって、前記除

50

去手段は、前記処理室の内部における温度を上昇させる手段であることを特徴とする。

【0016】

第7の発明は、第1ないし第6の発明のいずれかに係る基板乾燥装置であって、前記二酸化炭素の昇華が行われた後における前記基板の温度を上昇させる温度調節手段をさらに備える。

【0018】

第8の発明は、液体が付着した基板から前記液体を取り除く基板乾燥方法であって、液体が付着した基板の雰囲気を、二酸化炭素の三重点における温度及び圧力よりも高い雰囲気とする雰囲気調節工程と、液相の二酸化炭素を、前記基板に供給して、前記基板上の前記液体と置換する二酸化炭素供給工程と、前記基板上の前記二酸化炭素を凝固させる凝固工程と、前記処理室内の温度および圧力のうち少なくとも一方を変化させることにより、凝固した前記二酸化炭素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。

【発明の効果】

【0021】

第1ないし第8の発明によれば、二酸化炭素（昇華材）を液相で基板上に供給し、それを凝固させてから、昇華させることで除去するため、毛管力が基板に対して作用することはない。従って、基板に設けられたパターンの損傷を防止できる、また、二酸化炭素を凝固させるためには、二酸化炭素を超臨界状態にする場合よりも低圧ですむため、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、第1ないし第8の発明によれば、三重点における圧力が1気圧以上である二酸化炭素を使用することにより、大気圧付近での凝固が可能となり、複雑な圧力制御を省略できる。

【0024】

また、特に第2の発明によれば、処理室内の温度及び圧力が、二酸化炭素の三重点における圧力及び温度よりも高い状態で、液化した二酸化炭素が供給されるため、二酸化炭素が液化した状態を処理室内において確実に保持できる。

【0025】

また、特に第3の発明によれば、処理室の内部における温度及び圧力は、二酸化炭素の気体が供給されることによって上昇し、二酸化炭素の三重点における圧力及び温度より高い状態にできるため、複雑な設備構成を要しない。

【0026】

また、特に第4の発明によれば、強制冷却によって基板上の二酸化炭素が凝固するため、二酸化炭素が有する熱を効率的に取り除き、凝固させることができる。

【0027】

また、特に第5の発明によれば、処理室の内部を大気開放することによって、二酸化炭素が凝固するため、簡易な設備構成で二酸化炭素を凝固させることができる。

【0028】

また、特に第6の発明によれば、処理室の内部における温度を上昇させることで二酸化炭素の除去ができるため、簡易な設備構成で二酸化炭素を除去することができる。

【0029】

また、特に第7の発明によれば、基板の温度を処理室内の温度よりも上昇させることができるのであるため、基板の表面における結露を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る基板処理装置1の上面図である。

【図2】本発明の第1の実施形態に係る現像処理ユニット10のXZ断面図である。

【図3】本発明の第1の実施形態に係る乾燥処理ユニット30のXZ断面図である。

【図4】本発明の第1の実施形態及び第2の実施形態に係る実施の流れにおける温度及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の実施形態に係る実施の流れを示したフロー・チャートである。

10

20

30

40

50

【図6】本発明の第1の実施形態に係る処理の流れを部分的に表した概略図である。  
 【図7】本発明の第1の実施形態に係る実施の流れを部分的に表した概略図である。  
 【図8】本発明の第1の実施形態に係る実施の流れを部分的に表した概略図である。  
 【図9】本発明の第1の実施形態に係る実施の流れを部分的に表した概略図である。  
 【図10】本発明の第1の実施形態に係る実施の流れを部分的に表した概略図である。  
 【図11】本発明の第1の実施形態に係る実施の流れを部分的に表した概略図である。  
 【図12】本発明の第1の実施形態に係る実施の流れを部分的に表した概略図である。  
 【図13】本発明の第2の実施形態に係る乾燥処理ユニット30bのXZ断面図である。  
 【図14】本発明の第2の実施形態に係る実施の流れを示したフローチャートである。

## 【発明を実施するための形態】

10

## 【0032】

以下、添付の図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。以下の実施形態は、本発明を具体化した一例であって、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

## 【0033】

## &lt;第1の実施形態&gt;

図1に示される基板処理装置1は、例えば、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、現像処理の後に洗浄と乾燥とが行われるユニットである。基板処理装置1は、基板ステーション5、搬送ユニット20、現像処理ユニット10、そして乾燥処理ユニット30、を主に備えている。なお、以下において、基板処理装置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。

20

## 【0034】

基板ステーション5は、複数個のカセット51（本実施の形態においては、カセット51a, 51b, 51cの3個）が載置されており、隔壁によって現像処理ユニット10と乾燥処理ユニット30とは区画されている。複数枚の露光処理が行われた基板Wが、各カセット51において、互いに積層して収容されている。この基板ステーション5に載置された基板Wが、搬送ユニット20によって、現像処理ユニット10、そして乾燥処理ユニット30へと順次に搬送される。

## 【0035】

搬送ユニット20は、第1ハンド21及び第2ハンド22、第1ハンド21及び第2ハンド22を縦軸回りに回動可能にするとともに、伸縮自在であるアーム、そしてアーム先端に設けられて首振り自在である基板支え部（図示省略）、を備えている。基板Wの搬送は、第1ハンド21及び第2ハンド22によって効率的に行われる。

30

## 【0036】

図2に示される現像処理ユニット10は、露光が行われた基板Wに対して現像液を塗布する装置であり、これによって、レジスト層などの露光パターンが基板W上で現像される。現像処理ユニット10が備える基板保持部182は、基板Wと同程度の平面サイズを有する基板支持板181と、この基板支持板181の上面に固着された複数の周縁支持ピン180と、を備えている。周縁支持ピン180が基板Wの周縁部を支持することによって、基板Wは略水平状態で保持可能である。この基板支持板181は、モータ151の回転軸150に連結されており、モータ151の作動に伴って回転する。

40

## 【0037】

現像処理ユニット10において基板Wに供給される薬液は現像液である。現像液による現像が完了すると、現像液はリノンス液に置換されることによって除去される。そして、リノンス液は置換液によって置換される。現像液は、現像液供給源100に貯留されており、現像液供給源100とスリットノズル105との間を繋ぐ配管106に設けられたバルブ101が開放されることによって、スリットノズル105から基板Wの表面に供給される。これによって、現像液は基板Wの表面に広がり、現像液層を形成する。このように現像液が基板Wの表面に盛られた状態で所定時間保持される。現像液は、アルカリ性水溶液を用いることが一般的であるが、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

50

現像液を使用する形態であっても構わない。

【0038】

基板保持部182の上方に設けられた吐出ノズル125は、 rins 液及び置換液の双方に共通して使用される。つまり、吐出ノズル125は、 rins 液供給源110と配管116によって連結されるとともに、置換液供給源120とも配管126によって連結されている。バルブ111は配管116に設けられており、バルブ121は配管126に設けられている。バルブ111, 121の開閉を切り換えることによって、吐出ノズル125から rins 液又は置換液を選択的に吐出させることができる。なお、 rins 液及び置換液は、それぞれ別個の吐出ノズルより吐出される構成としても構わない。

【0039】

現像液がアルカリ性水溶液である場合、一般的に rins 液には D I W (Deionized Water) が使用される。一方、現像液が有機現像液である場合、 rins 液はイソプロピルアルコール (IPA) などが用いられる。また、本実施形態において、置換液は、 rins 液よりも凝固温度が低い物性を有する液体である。例えば、 rins 液が D I W である場合は、置換液として IPA 液が用いられる。本実施の形態では、 rins 液が D I W 、置換液が IPA 液であるとする。

【0040】

スリットノズル105から基板Wに供給された現像液であるアルカリ性水溶液の余剰液、そして吐出ノズル125から供給された rins 液である D I W 、及び置換液である IPA 液を回収すべく、処理カップ161が基板保持部182の周囲に設けられている。回収された各薬液は、排出口160を介して現像処理ユニット10外に排出される。

【0041】

図3に示される本実施形態に係る乾燥処理ユニット30は、現像処理ユニット10において現像処理が行われた基板Wの乾燥処理を行う装置である。乾燥処理ユニット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窒素供給機構33、液体窒素供給機構34、第2窒素供給機構44、及び排出機構35を備える。

【0042】

乾燥処理チャンバ(処理室)31は、円筒状の上側部材313と、円形状の下壁316を備える下側部材314と、により構成されており、上側部材313と下側部材314とは、シール材315を介して密着している。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、により一体に構成されている。また、下壁316の上面、即ち乾燥処理チャンバ31の内部空間を構成する下側部材314の面は傾斜している。上側部材313と下側部材314とは、互いに接離して、上下方向に相対移動可能に構成されているため、乾燥処理チャンバ31は開閉自在である。基板Wは、開放状態の乾燥処理チャンバ31内に搬入された後、乾燥処理チャンバ31が閉鎖されて乾燥処理チャンバ31内部が密閉された状態になってから処理が行われる。

【0043】

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35が設けられている。基板Wは載置台35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35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35上に保持される。

【0044】

載置台35の下面中央には、支持軸36が下方に向けて突設されている。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、高圧シール回転導入機構37の回転軸371は、乾燥処理チャンバ31の回転機構372に接続されている。基板Wは、回転機構372の駆動によって、載置台35とともに支持軸36回りに任意の回転数で回転可能である。

【0045】

二酸化炭素供給機構32は、二酸化炭素供給源321、バルブ323、配管322、第1導入管40によって構成されている。また、第1窒素供給機構33は、第1窒素供給源

10

20

30

40

50

331、バルブ333、配管332、そして第1導入管40によって構成されている。つまり、第1導入管40は、二酸化炭素供給機構32及び第1窒素供給機構33の双方に共通して使用される。

【0046】

このうち、二酸化炭素供給源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。

【0047】

第1導入管40は、上側部材313の上壁311に、上壁311を貫通するようにして設けられている。つまり、第1導入管40の一方の端部は、乾燥処理チャンバ31の内部空間に繋がっている。第1導入管40の他方側の端部は2手に分かれており、一方は、二酸化炭素供給源321に接続されており、他方は、第1窒素供給源331に接続されている。本実施の形態では、第1導入管40は、二酸化炭素及び窒素の乾燥処理チャンバ31への供給に共通して用いられるが、それぞれ別個に用いられる導入管を備える構成であっても構わない。

10

【0048】

二酸化炭素供給源321と第1導入管40とを繋ぐ配管322にはバルブ323が設けられており、第1窒素供給源331と第1導入管40とを繋ぐ配管332には、バルブ333が設けられている。二酸化炭素供給源321には、液化二酸化炭素が封入されており、バルブ333を閉鎖させた状態で、バルブ323が開放されると、液化二酸化炭素の一部が気体となって第1導入管40から乾燥処理チャンバ31内に導入され始める。後述するように、乾燥処理チャンバ31は密閉状態とされているため、気体二酸化炭素の導入を開始して間もなく乾燥処理チャンバ31内は、導入された気体二酸化炭素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の上には液化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、液相の二酸化炭素を供給する段階となる。また、これとは別の工程において、バルブ323を閉鎖させた状態で、バルブ333が開放されると、窒素が乾燥処理チャンバ31内に供給される。なお、配管332にヒータを設けることで加温された窒素が供給される構成であっても構わない。

20

【0049】

液体窒素供給機構34は、第2導入管341、液体窒素供給源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を貫通するとともに、乾燥処理チャンバ31内部まで伸び出るようにして設けられている。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35の下面の下方に位置している。第2導入管341の他端は、液体窒素供給源342に接続されており、第2導入管341と液体窒素供給源342とを繋ぐ配管345にはバルブ343が設けられている。バルブ343が開放されることによって、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。

30

【0050】

さらに下側部材314には、第2窒素供給機構44が設けられている。第2窒素供給機構44は、第3導入管441と、第2窒素供給源442と、ヒータ444と、バルブ443、配管445によって構成されている。

40

【0051】

第3導入管441は、第2導入管341と同様に、下側部材314を貫通するとともに、乾燥処理チャンバ31内部まで伸び出している。第3導入管の一端は、第2導入管341の一端と同様に載置台35の下面の下方に位置している。第3導入管441の他端は、第2窒素供給源442に接続されており、第3導入管441と第2窒素供給源442とを繋ぐ配管445には、第2窒素供給源442側からヒータ444、バルブ443が設けられ

50

ている。第2窒素供給源442から供給された窒素は、ヒータ444によって昇温された状態で、バルブ443の開放に伴って、乾燥処理チャンバ31内に供給される。なお、第2窒素供給源442と、第1窒素供給源331とは1つにまとめることも可能である。

【0052】

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に上下に貫通する多数の流通孔382を有している。

【0053】

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。  
排出管351は、傾斜している下側部材314の面の最も低い位置に設けられている。このため、基板W上から流れ落ちた液体は、下側部材314の面の傾斜に沿って排出管351へと流れて、排出管351を介して乾燥処理チャンバ31外に排出される。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外に排出される。

【0054】

乾燥処理チャンバ31から排出管351を通じて排出された液体及び気体は、バルブ353を通過することで減圧されてから、分離槽355において、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。

【0055】

乾燥処理チャンバ31内には、図示しない温度計測手段及び圧力計測手段が設けられており、乾燥処理チャンバ31内の温度及び圧力を測定することができる。制御部50は、温度計測手段及び圧力計測手段において測定された温度及び圧力に応じてバルブ323、333、343、443、353の開度を調節し、乾燥処理チャンバ31内の温度及び圧力を調節することができる。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る。

【0056】

続いて、図4に示される二酸化炭素の相図、図5に示されるフローチャート、及び図6～図12を用いて、この発明の実施形態における処理の原理と具体的な実施の流れとを説明する。なお、図6～図12では、実施の流れについての理解を容易にするため、乾燥処理ユニット30は概略構成で示されているが、実際は図3に示された乾燥処理ユニット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描いてある。

【0057】

それぞれが露光済のレジスト層を有し、基板ステーション5において載置された複数の基板Wのうちの1枚が、搬送ユニット20によって取り出され、現像処理ユニット10へと搬送される。図6に示すように、現像液であるアルカリ性水溶液p dが、搬送された基板Wに供給されることによって現像処理が行われる。所定時間経過後、現像液であるアルカリ性水溶液p dの供給が停止すると、基板W表面に残存するアルカリ性水溶液p dを取り除くため、バルブ111が開放されて、リシス液であるD I W d wが基板W表面に供給される。

【0058】

D I W d wが供給される間、基板Wは回転しているため、基板W表面に供給されたD I W d wは、遠心力を受けて、基板W上を外周に向かって流れる。このため、D I W d wは、基板W表面のアルカリ性水溶液p dをすすぎ流しながら、アルカリ性水溶液p dと共に処理カップ161に飛散して、排出口160から排出される。このように、リシス液であるD I W d wの供給は所定の時間が経過するまで行われ、現像液であるアルカリ性水溶液p dが盛られていた基板Wの表面はD I W d wに置換される（ステップS1）。

【0059】

続いて、バルブ111が閉鎖されるとともに、バルブ121が開放されて、吐出ノズル

10

20

30

40

50

125を介して置換液であるIPA液d<sub>s</sub>が基板W上に供給される(図7参照)。DIWd<sub>w</sub>が供給された場合と同様に、基板Wは回転しているため、IPA液d<sub>s</sub>は、基板W上を外周に向かって流れながら、DIWd<sub>w</sub>を基板W上からすすぎ流す。従って、基板W上に残存するDIWd<sub>w</sub>は、IPA液d<sub>s</sub>に完全に置換される(ステップS2)。

#### 【0060】

所定時間経過後、基板Wの回転は停止する。そして、搬送ユニット20が、基板Wを取り出して乾燥処理ユニット30に搬送する(ステップS3)。このとき、基板Wは、基板W表面が置換液であるIPA液d<sub>s</sub>で完全に覆われた状態で搬送される。乾燥処理ユニット30の乾燥処理チャンバ31は開放状態であり、搬送ユニット20が基板Wを載置台35上に載置する。

10

#### 【0061】

バルブ323, 333, 343, 443, 353はすべて閉鎖されているため、基板Wが載置台35上に載置された後で、上側部材313と下側部材314とが嵌め込まれて、乾燥処理チャンバ31内は密閉状態となる。この段階での乾燥処理チャンバ31の内部雰囲気(環境)は、常温常圧である。

#### 【0062】

乾燥処理チャンバ31内が密閉状態になると、バルブ323が開放される。このため、二酸化炭素供給源321から放出されて気化した二酸化炭素、即ち気体二酸化炭素g<sub>c</sub>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。気体二酸化炭素g<sub>c</sub>の供給に伴って、バルブ353が開放される。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、気体二酸化炭素g<sub>c</sub>に置換される。所定時間が経過すると、バルブ353は閉鎖されて乾燥処理チャンバ31内は密閉状態となる。気体二酸化炭素g<sub>c</sub>は乾燥処理チャンバ31内に供給され続けるため、乾燥処理チャンバ31内の圧力は上昇する(ステップS4)。このように、気体二酸化炭素g<sub>c</sub>が乾燥処理チャンバ31内に供給されるうちに、乾燥処理チャンバ31内は、二酸化炭素の三重点である温度-56.6、圧力5.1気圧(0.517MPa)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気体二酸化炭素g<sub>c</sub>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。

20

#### 【0063】

即ち、二酸化炭素供給源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。その後継続して二酸化炭素を供給すると乾燥処理チャンバ31内の圧力が上昇し、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。

30

#### 【0064】

従って、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8に示すように、二酸化炭素は液化した状態(液体二酸化炭素1c)で乾燥処理チャンバ31に与えられることになり、基板Wの表面に二酸化炭素の液体の層が形成される。

40

#### 【0065】

このような、二酸化炭素が液体として存在する状態、即ち、

1)三重点の温度-56.6、圧力5.1気圧よりも高温高圧であって、かつ、  
2)温度31.1未満で圧力72.8気圧(7.38MPa)未満であるために超臨界領域には入っていない状態(以下「非超臨界状態」と称する)  
が、維持されながら、制御部50はバルブ353を開放するとともに、回転機構372を駆動させて載置台35を回転させる。これによって、基板W表面に存在する液体二酸化炭素1c及び置換液であるIPA液d<sub>s</sub>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れる。そして、IPA液d<sub>s</sub>及び液体二酸化炭素1c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

50

バ31外に排出される。基板Wを回転させることによって、効率的にIPA液d<sub>s</sub>から液体二酸化炭素1cへの置換が行われる。

【0066】

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1cは、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1cの表面張力はIPA液d<sub>s</sub>の表面張力よりも小さいため、液体二酸化炭素1c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1cの供給は、基板Wの表面が完全に液体二酸化炭素1c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。

【0067】

所定時間が経過すると、バルブ323及びバルブ353は閉鎖されて、乾燥処理チャンバ31内への二酸化炭素の供給は停止する。乾燥処理チャンバ31内は、密閉状態であるため、非超臨界状態は維持される。

【0068】

続いて、バルブ343が開放されて、液体窒素1nが、乾燥処理チャンバ31内に供給される(ステップS5、図9参照)。このとき、乾燥処理チャンバ31内の圧力が一定に維持されるように、バルブ353が開度を調整されつつ開放される。

【0069】

第2導入管341から供給される液体窒素1nは、載置台35の下面に直接吹き付けられる。このため、載置台35の温度は、急速に低下し、載置台35上に保持された基板Wは冷却される。即ち、載置台35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。

【0070】

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1cは凝固する(図10参照)。具体的に、図4において、温度及び圧力は、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1c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、本実施の形態では、二酸化炭素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35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1nを凝固させることができる。この実施形態では液体窒素を供給する手段が二酸化炭素を凝固させる凝固手段に相当するが、凝固手段としては、冷媒が気体であって、載置台35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。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。

【0071】

このように、本実施の形態では、二酸化炭素を凝固させるため、二酸化炭素よりも凝固温度の高いリノス液であるDIWdwを、DIWdwよりも凝固温度の低いIPA液d<sub>s</sub>などの置換液で置換する。これによって、基板Wの表面に残存したリノス液(DIWdw)が、二酸化炭素の凝固よりも先に凝固することを防止できる。また、例えばIPA液d<sub>s</sub>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。

【0072】

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343が閉鎖されるとともに、バルブ353が完全に開放される。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(ステップS6)。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)。

## 【0073】

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が開放されて、第1導入管40から常温の気体窒素1gが乾燥処理チャンバ31内に導入される（ステップS7、図11参照）。乾燥処理チャンバ31内は、気体窒素1gの温度よりも低温であり、かつバルブ353は開放された状態であるため、気体窒素1g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、気体二酸化炭素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）。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。気体二酸化炭素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。

## 【0074】

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1c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。

## 【0075】

基板Wの温度が低い場合、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。このため、バルブ443を開放して、ヒータ444によって温められた気体窒素hgを第3導入管441から直接載置台35下面に吹き付ける（図12参照）。加温された気体窒素hgを供給するためのこれらの機構は、温度調節手段として機能する。気体窒素hgの熱が、載置台35を介して基板Wに伝わるために、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。

## 【0076】

以上のように、本実施の形態は、基板Wの表面に付着した液体を除去するために、一旦、基板Wの表面を液体二酸化炭素1cで覆い、それから、乾燥処理チャンバ31内の温度を下げることで、液体二酸化炭素1cを固体二酸化炭素scへ相転移させる。そして、乾燥処理チャンバ31内の圧力を大気開放によって大気圧（1気圧）まで下げてから、温度を上昇させることで、固体二酸化炭素scが気体二酸化炭素gcへ昇華することを利用するものである。固体状態から気体状態への昇華反応が利用されるため、基板W表面の物質は、液体状態を経ることなく気化する。このため、パターン間に毛管力が作用することなく、基板W表面のパターンの倒壊を防ぐことができる。

## 【0077】

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。

## 【0078】

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。

## 【0079】

＜第2の実施形態＞

次に、図13、図14を参照しつつ、本発明の第2の実施形態における乾燥処理ユニット30bについて説明する。なお、以下の実施形態において、上記第1の実施形態に示され

10

20

30

40

50

た構成要素と同じ構成要素は、同じ参照符号が付されており、上記第1の実施形態における乾燥処理ユニット30と異なる点についてのみ説明するものとする。ここで使用される昇華材は、第1の実施形態と同じく二酸化炭素である。

#### 【0080】

第1の実施形態では、乾燥処理チャンバ31内に載置された基板Wの表面を覆う液体二酸化炭素は、冷却によって凝固する形態であった。本実施の形態では、断熱状態で乾燥処理チャンバ31内の圧力を下げるこことによって、液体二酸化炭素1cを凝固させるものである。

#### 【0081】

図13に示されるように、本実施の形態における乾燥処理ユニット30bは、第1の実施形態における液体窒素供給機構34が設けられていない構成である。本実施形態において凝固手段は、排出機構35である。

#### 【0082】

図14に本実施形態における処理の流れが示されている。第1の実施形態と同様に、基板Wの表面は液体二酸化炭素1cで覆われる。本実施形態において、基板Wの表面が液体二酸化炭素1cで覆われてから所定時間経過後に、バルブ353が開放される(ステップS15)。これによって、乾燥処理チャンバ31内の圧力が低下し、乾燥処理チャンバ31内の雰囲気が断熱膨張して温度が低下する。このため、基板Wの表面を覆っていた液体二酸化炭素1cの温度が低下し、液体二酸化炭素1cが凝固する。つまり、図4において、状態(A)から状態(C)を繋ぐ実線のように温度及び圧力が変化することで、二酸化炭素は、液体状態から固体状態へと相転移する。このとき、温度及び圧力は、液体二酸化炭素1cから気体二酸化炭素g cへと相転移しないように、即ち図4の相図において三重点よりも上の経路を通過してから、状態(C)に移行するように、バルブ353の開度が調節される。乾燥処理チャンバ31内の圧力は、最終的に大気圧、つまり1気圧まで低下する。そして、第1の実施形態と同様に、乾燥処理チャンバ31内に気体窒素が供給されることで(ステップS16)、固体二酸化炭素scは気体二酸化炭素g cへ昇華するため、基板Wの表面から液体(IPA液)を除去することができる(状態(C)から状態(D)を繋ぐ実線に沿って温度変化)。

#### 【0083】

なお、図示の便宜上、図4の状態(C)は第1の実施形態と第2の実施形態とで同一の点として示したが、固体相の領域中で1気圧のライン上にあれば、それらは異なる点であつてよい。

#### 【0084】

このように、本実施の形態では、液体窒素供給機構34は不要であるため、第1の実施形態と比較して簡易な設備で、基板Wの表面から液体を除去することができる。また、バルブ353の開度を調節すればよいため、二酸化炭素を凝固させるためのバルブの制御も容易である。

#### 【0085】

以上のように、本実施の形態では、基板Wの表面を液体二酸化炭素1cで覆い、そして、乾燥処理チャンバ31内の圧力を下げるこことによって、液体二酸化炭素1cを固体二酸化炭素scへと相転移させるものである。第1の実施形態と同様の効果が得られるとともに、装置構成及び制御をより簡易にすることができる。

#### 【0086】

##### <変形例>

なお、本願発明は、上記実施形態に限られるものではない。例えば、上記実施形態においては、現像処理後の乾燥処理に乾燥処理ユニット30, 30bが用いられていたが、このような形態には限られない。湿式処理が行われた基板Wの表面を乾燥させる必要がある場合であれば、本願発明における基板処理技術を利用することができる。

#### 【0087】

上記第1と第2の実施形態の折衷的構成として、乾燥処理チャンバ31(一般には処理

10

20

30

40

50

室)内の温度および圧力の双方を変化させること(具体的には冷却と圧力低下との併用)により、凝固した二酸化炭素を昇華させて基板上から除去してもよい。

【0088】

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。

【0089】

また、本実施の形態においては、昇華材として二酸化炭素が用いられているが、三重点(即ち固相、液相そして気相が共存する状態の温度及び圧力)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に供給する窒素の代わりに、他の不活性ガスを用いることも可能である。

10

【0090】

また、上記実施の形態では、第2窒素供給機構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。

【符号の説明】

【0091】

1 基板処理装置

20

10 現像処理ユニット

20 搬送ユニット

30 乾燥処理ユニット

32 二酸化炭素供給機構

33 第1窒素供給機構

34 液体窒素供給機構

35 排出機構

44 第2窒素供給機構

50 制御部

p d アルカリ性水溶液

d w D I W

30

d s IPA液(除去対象の液体)

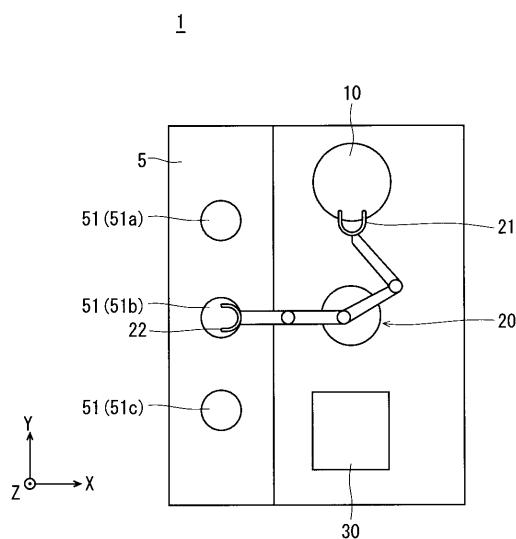
l c 液体二酸化炭素(気相状態の昇華材)

s c 固体二酸化炭素(固相状態の昇華材)

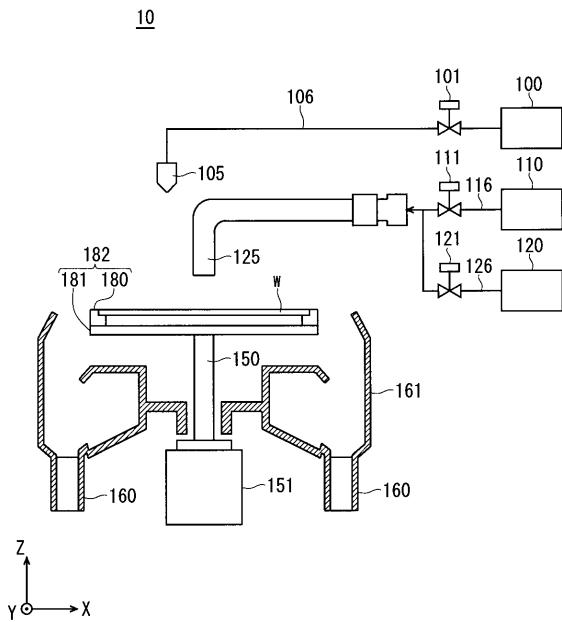
g c 気体二酸化炭素(液相状態の昇華材)

W 基板

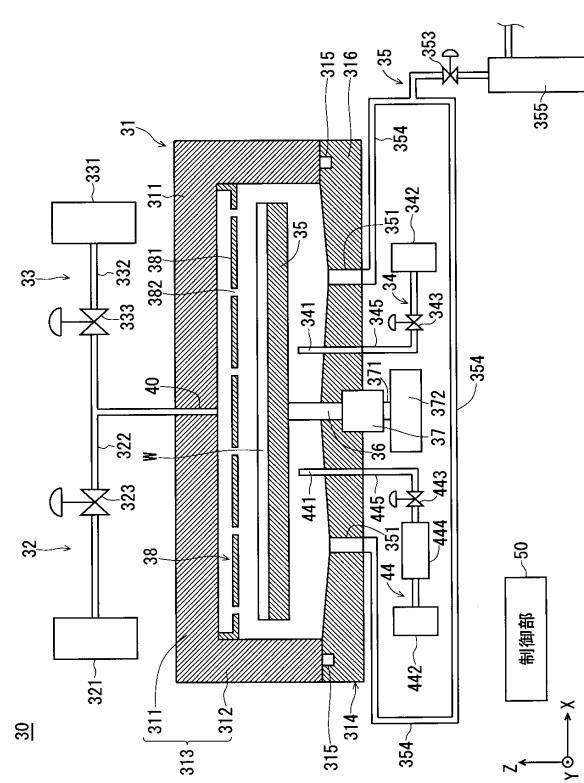
【図1】



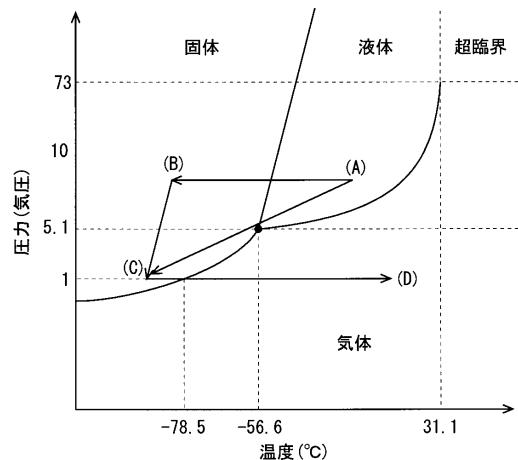
【図2】



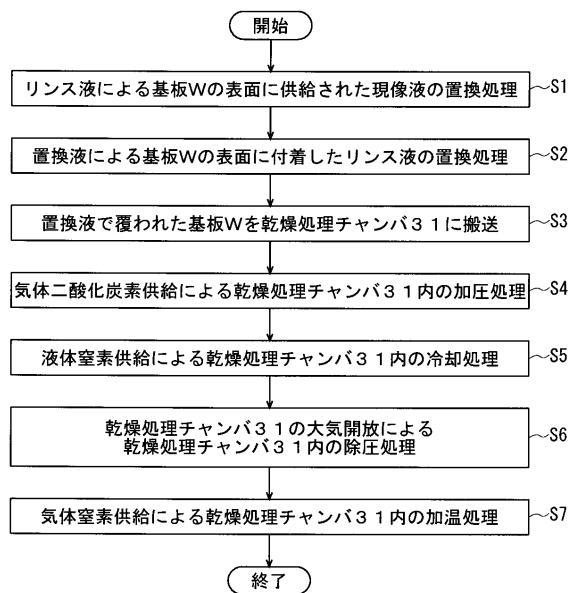
【図3】



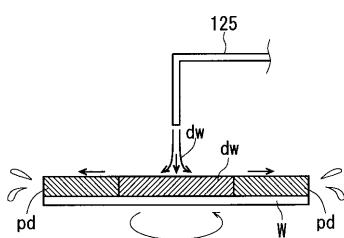
【図4】



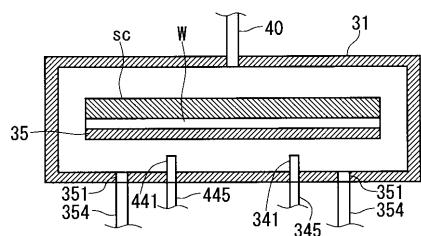
【図5】



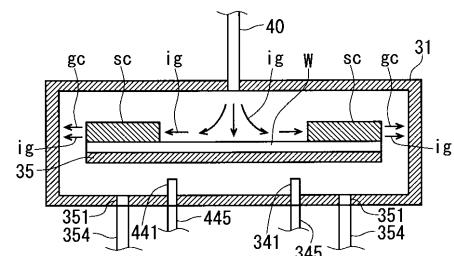
【図6】



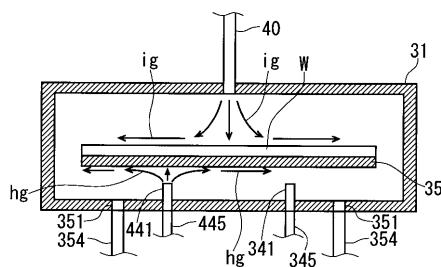
【図10】



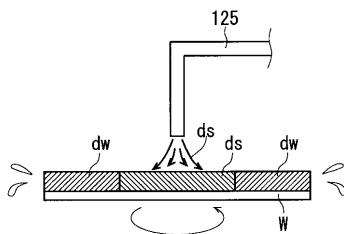
【図 1 1 】



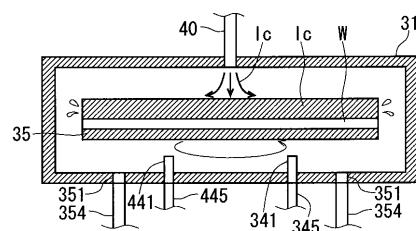
【図12】



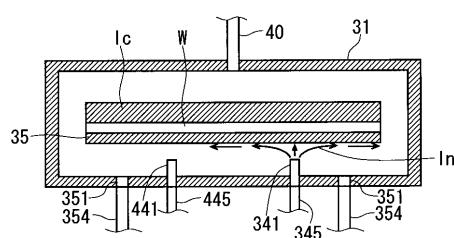
【図7】



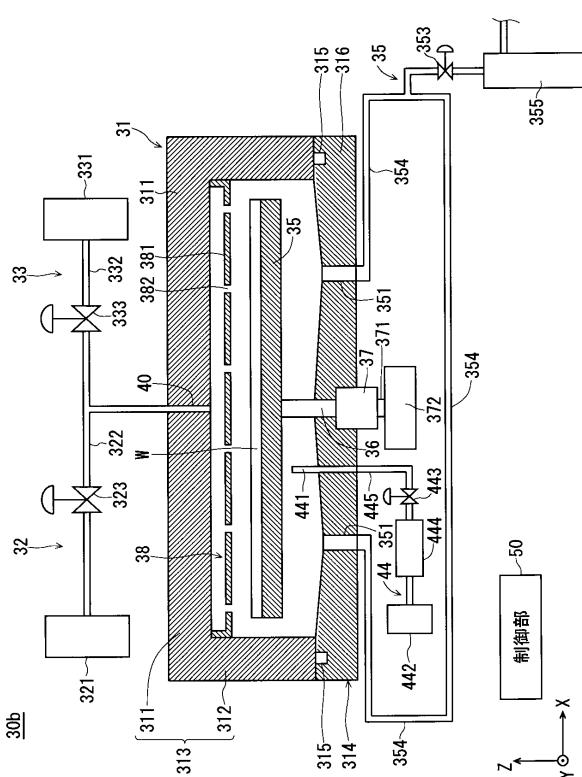
〔 四 8 〕



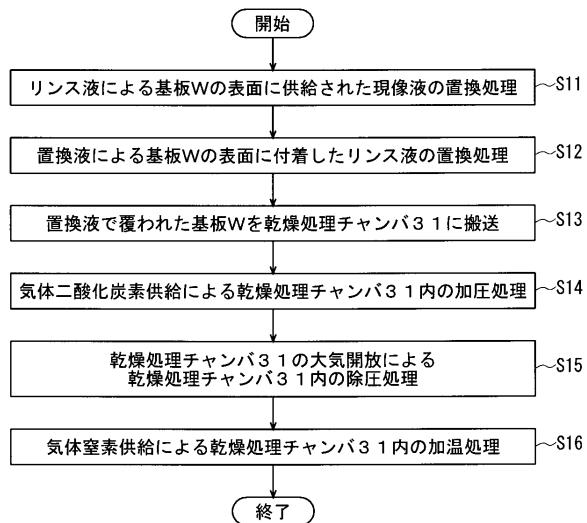
〔 四 9 〕



【 义 1 3 】



【図14】



---

フロントページの続き

(72)発明者 北川 広明

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

審査官 鈴木 和樹

(56)参考文献 特開平10-135180 (JP, A)

特開平11-294948 (JP, A)

特開2010-199261 (JP, A)

特開平05-267269 (JP, A)

特表2012-503883 (JP, A)

国際公開第2010/036575 (WO, A1)

特開2005-064269 (JP, A)

特開平02-010832 (JP, A)

特開2009-38282 (JP, A)

特開2008-130952 (JP, A)

特開平4-242930 (JP, A)

特開平4-331956 (JP, A)

特開平11-354486 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/304

H01L 21/30